

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Dipl.-Phys. Marc Layer**

aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.2004



Mischungsverhalten und Strukturbildung  
in abschreckend kondensierten  
binären Edelgasfestkörpern

---

Untersuchungen mit  
akustischen Oberflächenwellen

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger  
Prof. Dr. Heinz Horner



Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen mit Hilfe von hochfrequenten Oberflächenwellen durchgeführt. Im Zentrum des Interesses lag das Desorptionsverhalten von binären Mischungen aus Neon, Argon, Krypton und Xenon. Hierzu wurde ein auf das experimentelle Anforderungsprofil abgestimmter, effizienter  $^4\text{He}$ -Verdampferkryostat für den Einsatz in Heliumvorratskannen aufgebaut. Die Konzeption des Aufbaus gewährleistet eine gute Kontrolle der Filmpräparations- und Abdampfbedingungen im Temperaturbereich zwischen 1 K und 60 K. Durch systematische Variation der Präparationsbedingungen (Zusammensetzung des Gemischs, Kondensations- und Gastemperatur) lassen sich aus der Art des Desorptionsverhaltens der Mischfilme — ob kontinuierlich oder diskret in Stufen — Rückschlüsse auf mögliche Festkörperstrukturen ziehen. Neben den Kondensationsparametern hat das Größenverhältnis der beteiligten Atome einen entscheidenden Einfluss auf die sich ausbildende Festkörperkonfiguration. Während sich bei ähnlichen Größen der beteiligten Komponenten (z.B. Argon/Krypton) ein substitutionell ungeordneter Festkörper formt, kommt es mit kleiner werdendem Größenverhältnis zur Ausbildung von Mischphasen mit fester Stöchiometrie. In Neon/Argon- und Neon/Krypton-Gemischen bilden sich Konfigurationen der Form  $\text{AB}_2$  und  $\text{A}_2\text{B}$ .

### Mixing behaviour and structural formation in quench-condensed binary noble gas solids — Investigations with surface acoustic waves

Within this thesis measurements on quench-condensed noble gas films were carried out by means of high frequency surface acoustic waves. The main aspect was to investigate the desorption behaviour of binary mixtures of neon, argon, krypton and xenon. For this purpose an efficient  $^4\text{He}$  evaporation cryostat was designed which can be inserted into common helium storage vessels. The setup provides for a good control of the preparation and desorption conditions in the temperature range between 1 K and 60 K. By systematically varying the preparation conditions (condensation and gas temperature as well as composition of the mixture) one can draw conclusions from the desorption behaviour — continuous or step-like behaviour at discrete desorption temperatures — on the configuration in the solid state. For similar sizes in the atomic diameter (e.g. argon/krypton mixture) a substitutionally disordered solid is formed whereas for increasing differences in sizes mixed phases with fixed stoichiometry exist. This gives strong evidence for the existence of  $\text{AB}_2$ - and  $\text{A}_2\text{B}$ -structures in neon/argon and neon/krypton mixtures.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Phänomenologie von Edelgasfestkörpern</b>	<b>3</b>
2.1	Van der Waals-Wechselwirkung . . . . .	3
2.2	Struktur und Phasendiagramme reiner Edelgase . . . . .	5
2.3	Struktur und Phasendiagramme binärer Mischungen . . . . .	7
2.3.1	Theoretische Modelle und Simulationen . . . . .	7
2.3.2	Potenzial harter Kugeln . . . . .	11
2.3.3	Lennard-Jones-Potenzial . . . . .	14
2.3.4	Phasendiagramme binärer Edelgasmischungen . . . . .	15
2.3.5	Zusammenfassendes Bild . . . . .	19
2.4	Abschreckend kondensierte Edelgasfilme . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Messtechnik und Elektronik</b>	<b>27</b>
3.1	Oberflächenwellen . . . . .	27
3.1.1	Bewegungsgleichungen . . . . .	27
3.1.2	Rayleighwellen . . . . .	28
3.1.3	Einfluss eines dünnen Films . . . . .	32
3.1.4	Erzeugung von Oberflächenwellen . . . . .	33
3.1.5	Die verwendeten Bauteile . . . . .	36
3.2	Elektronik und Messverfahren . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>43</b>
4.1	Aufbau des „Kannenkryostaten“ . . . . .	44
4.1.1	Thermometrie und Temperaturregelung . . . . .	46
4.1.2	Oberflächenwellen bei tiefen Temperaturen . . . . .	48
4.1.3	Aufdampfkapillare . . . . .	48
4.2	Tieftemperatureigenschaften des Systems . . . . .	50
4.2.1	Heliumverbrauch . . . . .	50
4.2.2	Kühlleistung des 1 K-Topfs . . . . .	50
4.2.3	Thermische Leitfähigkeit zur Experimentierplatte . . . . .	51
4.2.4	Aufdampftechnik und Filmpräparation . . . . .	52
4.2.5	Temperatur des Bauteils beim Aufdampfen . . . . .	54

<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>57</b>
5.1 Mischungen aus Neon und Argon . . . . .	58
5.1.1 Variation der Kondensationstemperatur . . . . .	58
5.1.2 Variation des Mischungsverhältnisses . . . . .	62
5.1.3 Zusammenfassendes Bild von Ne/Ar-Mischungen . . . . .	65
5.2 Neon/Krypton- und Neon/Xenon-Gemische . . . . .	69
5.2.1 Variation der Kondensationstemperatur bei Ne/Kr-Gemischen . . . . .	69
5.2.2 Variation des Ne/Kr-Mischungsverhältnisses . . . . .	71
5.2.3 Zusammenfassendes Bild von Ne/Kr-Gemischen . . . . .	73
5.2.4 Neon/Xenon-Mischungen . . . . .	76
5.3 Diskussion der Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Festkörper . . . . .	77
5.3.1 Variation der Gastemperatur bei Ne/Kr-Gemischen . . . . .	78
5.3.2 Vergleich der Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Mischungen . . . . .	80
5.3.3 Abschätzung der Desorptionstemperaturen . . . . .	83
5.3.4 Diskussion weiterer Fragestellungen . . . . .	87
5.4 Argon/Krypton- und Krypton/Xenon-Gemische . . . . .	89
5.4.1 Argon/Krypton-Filme . . . . .	89
5.4.2 Krypton/Xenon-Gemische . . . . .	92
5.4.3 Zusammenfassende Darstellung der Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemische . . . . .	94
5.5 Argon/Xenon-Filme . . . . .	96
5.6 Zusammenfassende Diskussion . . . . .	98
5.7 Vergleichsmessungen an Gemischen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen . . . . .	105
5.7.1 Gemische aus Deuterium und Argon . . . . .	105
5.7.2 Mischungen aus Wasserstoff und Neon . . . . .	109
<b>6 Ausblick</b>	<b>115</b>
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>A Anhang</b>	<b>121</b>
A.1 Auswertung der Ne/Kr-Gemische . . . . .	121
A.2 Auswertung der Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemische . . . . .	122
A.3 Auswertung der Ar/Xe-Gemische . . . . .	123
A.4 Gase und Messgeräte . . . . .	123
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>Danksagung</b>	<b>131</b>



# 1. Einleitung

Die Untersuchung von dünnen Filmen auf Festkörperoberflächen hat in den vergangenen Jahren einen starken Aufschwung innerhalb der Physik der kondensierten Materie genommen. Das zunehmende Interesse an den grundlegenden Eigenschaften solcher Filme ist hauptsächlich in ihrer wachsenden technologischen Bedeutung begründet. Die unter dem Schlagwort „Nanotechnologie“ zusammengefassten Methoden eröffnen ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten: Kleinere Datenspeicher mit größerer Kapazität, hochporöse Filter zur Wasseraufbereitung, effiziente Wasserstoffspeicher oder künstliche Gelenke, die durch organische Oberflächen für den menschlichen Körper verträglicher sind, um nur einige zu nennen. Eine häufig eingesetzte Methode zur Strukturierung von Oberflächen auf der Nanometerskala ist die Ausnutzung der sogenannten Selbstorganisation. Ein grundlegendes Verständnis dieses Phänomens setzt die Aufklärung der fundamentalen treibenden Kräfte der Natur voraus, die zur Ausbildung von geordneten Strukturen führen.

Bei der Entwicklung maßgeschneiderter Werkstoffe besitzen zudem Mischungs- und Entmischungsprozesse eine zunehmende Relevanz. Exemplarisch seien Polymerlösungen genannt, deren Materialeigenschaften im festen Zustand — wie mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit — sensitiv von ihrem Entmischungsgrad abhängen. Auch in diesem Zusammenhang sind grundlegende Fragen bezüglich des Löslichkeitsverhaltens dieser Systeme zu beantworten.

Ein Modellsystem zur Untersuchung von Mischungs- und Entmischungsphänomenen sowie zur Strukturbildung in dünnen Schichten stellen physisorbierte Filme dar. Aufgrund ihrer Kugelsymmetrie und der einfachen van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Atomen sind Edelgase für experimentelle Untersuchungen und theoretische Beschreibungen geradezu prädestiniert. Trotz ihrer fundamentalen Bedeutung fanden insbesondere binäre Mischungen dieser Elemente innerhalb der physikalischen Grundlagenforschung lange Zeit nur eine spärliche Beachtung. So wurden die Phasendiagramme und strukturellen Anordnungen von kondensierten Mischungen aus Neon und einem anderen Edelgas bislang kaum untersucht. Gerade in Neon/Argon-Gemischen ergaben Experimente mit akustischen Oberflächenwellen jedoch vor kurzem deutliche Hinweise auf eine strukturell geordnete Mischphase mit fester Stöchiometrie der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  [Mei01, Mei02].

Ein wichtiger Beitrag zur Erforschung dieser faszinierenden Systeme kann durch Messungen an abschreckend kondensierten Edelgasmischungen geleistet werden. Viele Fragen sind innerhalb dieses großen Themenkomplexes noch offen: Welche strukturellen Konfigurationen entstehen bei der abschreckenden Kondensation? Welchen Einfluss haben die Präparationsbedingungen? Kommt es auch in anderen Mischsys-

temen zur Ausbildung von Konfigurationen mit einfacher Stöchiometrie? Welches Löslichkeitsverhalten weisen diese binären Gemische auf? Welchen Einfluss haben das Größenverhältnis und die Wechselwirkungsenergien?

Aufgrund der schwachen van der Waals-Anziehung benötigt man zur Erzeugung von Edelgasfestkörpern tiefe Temperaturen. Um den Antworten der aufgeworfenen Fragen näher zu kommen, wurde ein  $^4\text{He}$ -Verdampferkryostat für den Einsatz in Heliumvorratsbehältern aufgebaut, der optimal an das experimentelle Anforderungsprofil angepasst ist. Die Konzeption des Systems gewährleistet eine gute Kontrolle der Präparationsbedingungen (Kondensations- und Gastemperatur sowie Gemischzusammensetzung), welche einen starken Einfluss auf die Filmmorphologie haben. Als Untersuchungsmethode für die aus der Gasphase kondensierten Edelgasfilme dienen akustische Oberflächenwellen im Frequenzbereich von einigen 100 MHz. Die Schallgeschwindigkeit dieser Wellen ändert sich signifikant, wenn die Laufstrecke von einem dünnen Film belegt wird. Diese Eigenschaft ermöglicht in-situ Messungen von Massenänderungen, selbst wenn diese deutlich weniger als eine Monolage betragen.

Den Schwerpunkt dieser Arbeit stellen Desorptionsexperimente an abschreckend kondensierten binären Mischungen aus Neon, Argon, Krypton und Xenon dar. Die etwa 100 nm dicken Filme werden über ein breites Spektrum an unterschiedlichen Präparationsbedingungen aufgedampft. Die bei diesem Nichtgleichgewichtsprozess eingefrorenen Konfigurationen relaxieren beim anschließenden Erwärmen des Substrats in gleichgewichtsnähere Zustände. Aus der Art der Desorptionsverläufe der zweikomponentigen Mischfilme — ob kontinuierlich, separat bei den Desorptionstemperaturen der beteiligten Edelgassorten oder in Stufen bei charakteristischen diskreten Temperaturwerten — lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse, das Löslichkeitsverhalten sowie mögliche strukturelle Konfigurationen der Gemische ziehen. Untersuchungen an Mischsystemen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen liefern hierzu ergänzende Informationen und führen ihrerseits zu neuen Fragestellungen, z.B. nach dem Einfluss des bei Wasserstoffisotopen ausgeprägten Quantencharakters auf die Strukturbildung in diesen Gemischen.

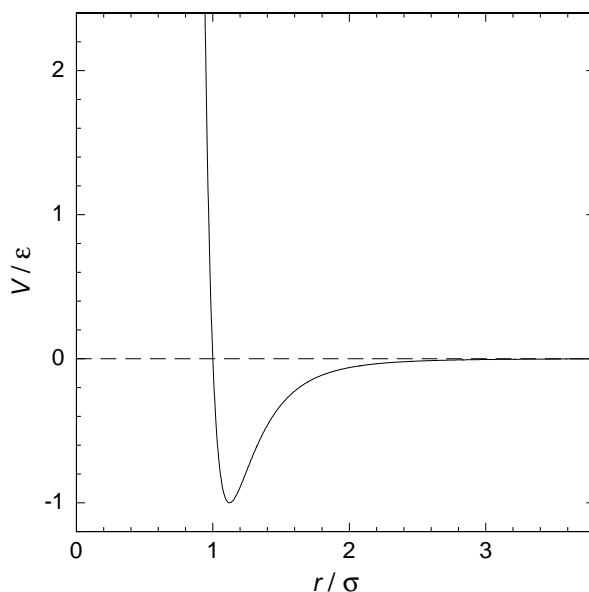
Kapitel 2 führt in den Thematik von van der Waals-wechselwirkenden Festkörpern ein. Neben phänomenologischen Konzepten werden theoretische Vorhersagen zur Strukturbildung und zum Phasenverhalten reiner und binärer Mischungen aus Edelgasen vorgestellt. In Kapitel 3 folgen die Darstellung fundamentaler theoretischer Aspekte zur Beschreibung von Oberflächenwellen, deren Erzeugung und Detektion sowie der Funktionsweise des Messprinzips. In Kapitel 4 werden die experimentellen Aufbauten dargelegt. Die Vorstellung und Diskussion der Messergebnisse erfolgt in Kapitel 5. Im Mittelpunkt stehen Desorptionsprozesse an kondensierten zweikomponentigen Edelgasmischungen und die hieraus resultierenden Festkörperkonfigurationen. Abschließend werden Vergleichsmessungen an binären Gemischen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen präsentiert. Kapitel 6 gibt einen kurzen Ausblick auf zukünftige Projekte und in Kapitel 7 werden die Ergebnisse zusammengefasst.

## 2. Phänomenologie von Edelgasfestkörpern

Die VIII. Hauptgruppe des Periodensystems wird von den Edelgasen gebildet, die sich aus den Elementen Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon zusammensetzt. Im Vergleich zu anderen Gruppen des Periodensystems treten Edelgase durch eine Reihe von Eigenschaften hervor, die sie sowohl als Systeme mit Modellcharakter für theoretische Beschreibungen als auch für experimentelle Untersuchungen auszeichnen. Die vollständig abgeschlossene Elektronenschale hat zur Folge, dass die Atome kugelsymmetrisch, unpolar und chemisch weitgehend inert sind; sie liegen somit atomar vor. Im Zentrum der Untersuchungen dieser Arbeit stehen die Elemente Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe) sowie deren binäre Mischungen. Mit Edelgasen sind in den nächsten Abschnitten ausschließlich diese vier Elemente gemeint. Messungen an Helium, das aufgrund seiner geringen Masse stark quantenmechanische Effekte zeigt, und dem radioaktiven Radon waren nicht Bestandteil dieser Arbeit.

### 2.1 Van der Waals-Wechselwirkung

Edelgase besitzen aufgrund ihrer isotropen Ladungsverteilung nur eine schwach ausgeprägte Wechselwirkung. Fluktuationen in der Ladungsverteilung der Atome und daraus resultierende Dipolmomente bewirken eine geringe van der Waals-Anziehung zwischen den einzelnen Atomen. In Abbildung 2.1 ist der Verlauf des Wechselwirkungspotenzials dargestellt. Bei kleinen Kernabständen bewirkt der Überlapp der



**Abb. 2.1:** Verlauf des Lennard-Jones-Potenzials in normierten Einheiten.

Elektronenwellenfunktionen und somit das Pauli-Prinzip eine stark repulsive Kraft. Das zugehörige Potenzial kann prinzipiell quantenmechanisch berechnet werden, der mathematischen Einfachheit halber wird es jedoch zumeist durch eine  $r^{-12}$ -Abhängigkeit beschrieben. Der attraktive Teil des Potenzials, der durch die erwähnte induzierte Dipol-Dipol- oder van der Waals-Wechselwirkung zustande kommt, fällt für nicht zu große Entfernungen mit der sechsten Potenz des Abstands  $r$  ab. Für größere Abstände (typischerweise ab 100 Å) findet aufgrund der Retardierung der Wechselwirkung der Übergang zu einer  $r^{-7}$ -Abhängigkeit statt. Die Summe aus abstoßendem und anziehendem Anteil ergibt den Gesamtverlauf des in Abbildung 2.1 dargestellten Lennard-Jones- oder 12-6-Potenzials

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad . \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet  $\epsilon$  die Tiefe der Potenzialmulde und  $\sigma$  den Abstand des Potenzial-nulldurchgangs.

Eine weitere gängige Form zur Beschreibung der van der Waals-Wechselwirkung beruht auf dem Vorschlag von Buckingham, den bei kleinen Abständen auftretenden repulsiven Anteil durch eine exponentielle Abhängigkeit zu ersetzen (Buckingham- oder exp-6-Potenzial). In theoretischen Betrachtungen und Simulationen wird der Verlauf der potenziellen Energie häufig stark vereinfacht durch das Potenzial harter Kugeln (engl. hard core potential) beschrieben. Überlagern sich zwei Kugeln, ist der repulsive Anteil unendlich, ansonsten verschwindet das Potenzial ( $V(r) = \infty$  für  $r \leq \sigma$ ,  $V(r) = 0$  für  $r > \sigma$ ).

Mit Hilfe dieser Potenzialformen lässt sich die Wechselwirkung einfacher Moleküle wie z.B. der Wasserstoffisotope  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  und  $\text{D}_2$  modellieren. Deren edelgasähnliche und im Grundzustand näherungsweise radialsymmetrische Ladungsverteilung gewährleistet eine hinreichend gute Beschreibung experimenteller Daten. In Tabelle 2.1 sind die nach Gleichung 2.1 definierten Lennard-Jones-Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  sowie die Masse  $m$  der Edelgase in ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung und der verwendeten Wasserstoffarten zusammengefasst.

	$m$ [amu]	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]
$\text{H}_2$	2,0	37,0	2,92
$\text{D}_2$	4,0	37,0	2,92
Neon	20,2	36,3	2,81
Argon	40,0	119,3	3,44
Krypton	83,8	159,4	3,59
Xenon	131,3	228,0	3,96

**Tab. 2.1:** Masse  $m$ , Potenzialtiefe  $\epsilon$  und Abstand  $\sigma$  für die verwendeten Edelgase und Wasserstoffisotope [Pol64, Sil80]. Die Masse ist in atomaren Masseneinheiten (amu) angegeben.  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante.

Für die Beschreibung von Mischungen aus unterschiedlichen Edelgasen werden die Lennard-Jones-Parameter verallgemeinert. Die Wechselwirkung zwischen zwei

verschiedenen Edelgasatomen wird durch die Potenzialparameter  $\epsilon_{12}$  und  $\sigma_{12}$  dargestellt. Prinzipiell ist eine experimentelle Ermittlung dieser Werte möglich, allerdings wurden die Wechselwirkungsparameter ungleicher Teilchen noch selten bestimmt. Einen gängigen Zugang zur Modellierung experimenteller Ergebnisse bieten hingegen sogenannte Mischungsregeln. Hierbei werden mittels empirischer Ausdrücke die Wechselwirkungsparameter einer Mischung aus den in Tabelle 2.1 aufgelisteten Werten der reinen Edelgase abgeschätzt. Die am Häufigsten gebrauchten Formeln sind die Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln:

$$\begin{aligned}\epsilon_{12} &= \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad \text{und} \\ \sigma_{12} &= \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad .\end{aligned}\tag{2.2}$$

Zusätzlich zu den nach Gleichung 2.2 definierten Mischungsparametern  $\epsilon_{12}$  und  $\sigma_{12}$  sind in Tabelle 2.2 noch das jeweilige Potenzialtiefenverhältnis  $\epsilon_1/\epsilon_2$  und das Größenverhältnis  $\eta = \sigma_1/\sigma_2$  angegeben<sup>1</sup>. Ein Vergleich der aufgeführten Zahlenwerte zeigt, dass die Potenzialparameter durch geeignete Wahl der Elemente über einen weiten Bereich variiert werden können. Insbesondere das Größenverhältnis der beteiligten Edelgase erstreckt sich von einem minimalen Wert für eine Mischung aus Neon und Xenon ( $\eta = 0,71$ ) bis zu einem maximalen Wert für ein Gemisch aus Argon und Krypton ( $\eta = 0,96$ ).

	$\epsilon_{12}/k_B$ [K]	$\sigma_{12}$ [Å]	$\epsilon_1/\epsilon_2$	$\eta$
Ne/Ar	65,8	3,13	0,30	0,82
Ne/Kr	76,0	3,20	0,23	0,78
Ne/Xe	91,0	3,39	0,16	0,71
Ar/Kr	137,7	3,52	0,75	0,96
Ar/Xe	165,0	3,70	0,52	0,87
Kr/Xe	190,4	3,78	0,70	0,91

**Tab. 2.2:** Nach Gl. 2.2 berechnete Lennard-Jones-Parameter  $\epsilon_{12}$  und  $\sigma_{12}$  sowie das Potenzialtiefenverhältnis  $\epsilon_1/\epsilon_2$  und das Größenverhältnis  $\eta$ .

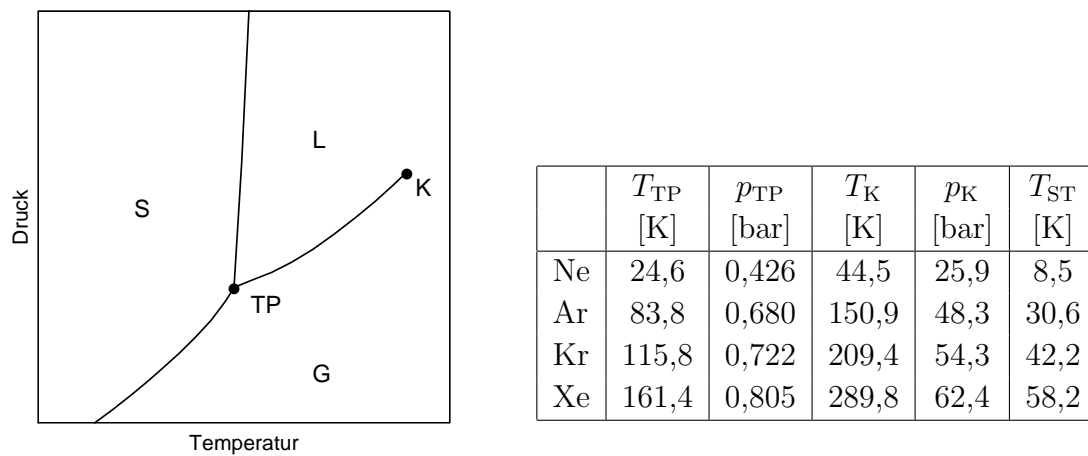
Neben den Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln werden auch andere empirische Formeln zur Beschreibung der Wechselwirkung ungleicher van der Waals-Teilchen herangezogen wie z.B.  $\epsilon_{12} = 2\epsilon_1\epsilon_2/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$  und  $\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1\sigma_2}$  [Put95]. Während die Werte für den Abstandsparameter  $\sigma_{12}$  der unterschiedlichen Mischungsregeln innerhalb weniger Prozent übereinstimmen, zeigen insbesondere Mischungen mit Neon in den Werten für  $\epsilon_{12}$  Abweichungen von bis zu 30 % [Ng74, Pol64].

## 2.2 Struktur und Phasendiagramme reiner Edelgase

Eine Koexistenz zweier Phasen ist nach den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen möglich, wenn die einzelnen Phasen in ihrer Temperatur ( $T_1 = T_2$ ),

<sup>1</sup>Auch wenn  $\eta$  hier der Einfachheit halber als Größenverhältnis bezeichnet wird, ist zu bedenken, dass  $\sigma$  nicht den „Atomdurchmesser“ definiert.

dem Druck ( $p_1 = p_2$ ) und dem chemischen Potenzial ( $\mu_1 = \mu_2$ ) übereinstimmen. Die Phasendiagramme reiner Edelgase entsprechen elementaren Beispielen aus Lehrbüchern der Thermodynamik. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung kondensieren Edelgase erst bei tiefen Temperaturen. Typische Bindungsenergien der Atome im Festkörper liegen im Bereich von 0,1 eV und sind somit um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als in kovalent, ionisch oder metallisch gebundenen Festkörpern. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Skizze des Phasendiagramms reiner Edelgase. Die Druck- und Temperaturwerte für den Tripel- und den kritischen Punkt sind in der danebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die in der letzten Spalte angegebene Sublimationstemperatur entspricht einem Dampfdruck von  $10^{-9}$  bar und wird durch Extrapolation der jeweiligen Sublimationsdruckkurve gewonnen [Pol64].



**Abb. 2.2:** Schematische Skizze des Phasendiagramms reiner Edelgase. S bezeichnet den Festkörper, L die flüssige und G die gasförmige Phase. TP steht für den Tripelpunkt und K für den kritischen Punkt. Die charakteristischen Parameter für die Edelgase sind in der zugehörigen Tabelle angegeben: Tripelpunkttemperatur  $T_{\text{TP}}$ , Tripelpunkt- $p_{\text{TP}}$ , kritische Temperatur  $T_{\text{K}}$ , kritischer Druck  $p_{\text{K}}$  und Sublimationstemperatur  $T_{\text{ST}}$  bei einem Dampfdruck von  $10^{-9}$  bar [Pol64].

Eine wichtige Frage bei der Beschreibung des Phasenverhaltens ist, in welcher Kristallstruktur Edelgase kondensieren. Einfache Packungsdichteargumente legen die Ausbildung einer dichtestgepackten fcc- oder hcp-Struktur nahe. In den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführte Elektronen- und Röntgenbeugungsexperimente [Cur65, Pol64] zeigen, dass reine Edelgase tatsächlich im fcc-Gitter kristallisieren. Unter geeigneten Präparationsbedingungen, z.B. nach Temperprozessen, kann zumindest eine partielle Umwandlung bei den verschiedenen Edelgasen [Bos66, Mey64, Son77] in eine hcp-Phase beobachtet werden. Die hcp-Phase weist gegenüber der fcc-Phase jedoch unter ausschließlicher Berücksichtigung von Paarwechselwirkungen im Festkörper eine leichte energetische Bevorzugung auf [Nie76, Pol64]. Trotz mehrerer theoretischer Ansätze stellte diese Ungleichheit von Theorie und Experiment ein über Jahrzehnte ungelöstes Problem dar. Erst in jüngster Zeit konnte

unter erheblichem numerischen Aufwand und der Berücksichtigung von Beiträgen aus der Nullpunktsenergie sowie dem Einbeziehen von Drei- und Vierkörperwechselwirkungen die größere Stabilität der fcc-Phase nachgewiesen werden [Ros00].

## 2.3 Struktur und Phasendiagramme binärer Mischungen

Im folgenden Abschnitt sollen die nur teilweise bekannten Phasendiagramme binärer Edelgasmischungen vorgestellt werden. Zu den üblichen Parametern Temperatur  $T$  und Druck  $p$  kommt als weitere Größe noch die Komposition der Mischung hinzu. Die Phasendiagramme erweitern sich somit um eine zusätzliche Koordinate  $x$ , die für den molaren Anteil einer der beiden Komponenten steht. Bei den im Folgenden gezeigten Phasendiagrammen handelt es sich vorwiegend um Projektionen auf die  $T$ - $x$ -Ebene.

Zunächst werden die Resultate theoretischer Modelle und Simulationen besprochen. Dies ermöglicht ein grundlegendes Verständnis des Einflusses der beiden Potenzialparameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  auf das Aussehen von Phasendiagrammen zweikomponentiger Mischungen. Hierbei werden der Phasenübergang fest-flüssig sowie die in der festen Phase möglichen Festkörperstrukturen betrachtet. Im Anschluss daran werden die experimentell ermittelten Phasendiagramme für die Edelgasmischungen Ar/Kr, Kr/Xe und Ar/Xe vorgestellt und mit den Resultaten der theoretischen Ansätze verglichen.

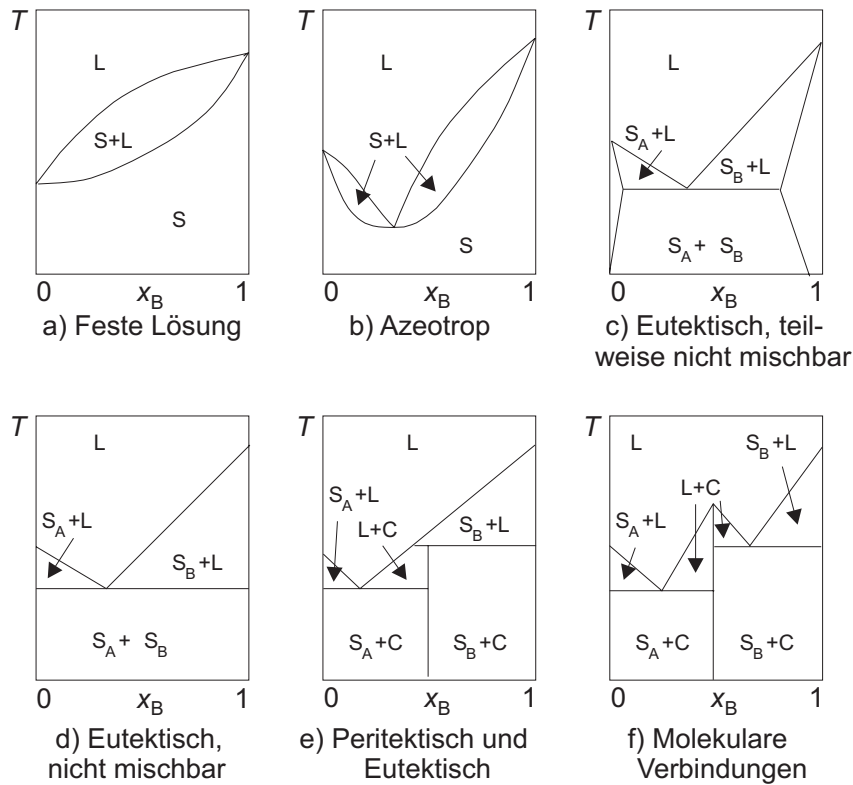
### 2.3.1 Theoretische Modelle und Simulationen

Prinzipiell kann für jede binäre Mischung das Phasendiagramm des Übergangs fest-flüssig in jedem interessierenden Druck- und Temperaturbereich sowie für jede beliebige Zusammensetzung experimentell bestimmt werden. Es wäre jedoch elegant, wenn allein durch die Vorgabe der zu mischenden Teilchen und ihres Wechselwirkungspotenzials deren fest-flüssig-Phasenverhalten sowie die strukturelle Anordnung des Festkörpers vorhergesagt werden könnte.

Ein System mit fester Teilchenzahl nimmt im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer vorgegebenen Temperatur  $T$  diejenige Konfiguration an, für die die Helmholtzsche freie Energie

$$F = U - TS \tag{2.3}$$

minimal ist. Hierbei steht  $U$  für die innere Energie und  $S$  für die Entropie des Systems. Für isotherme Systeme kombiniert die freie Energie wegen  $dF = dU - TdS$  gerade die Prinzipien minimaler innerer Energie und maximaler Entropie. Das Minimum an freier Energie führt bei binären Mischungen zu einem unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten. Bilden die Bestandteile eines Gemischs auf atomarer Ebene



**Abb. 2.3:** Die sechs Typen von fest-flüssig-Phasendiagrammen binärer Mischungen. Aufgetragen ist die Temperatur  $T$  gegen die Konzentration der B-Komponente  $x_B$ . Dabei gilt:  $L$  = flüssige Mischung aus A und B,  $S$  = feste Lösung aus A und B,  $S_A$  = feste Lösung mit hohem A-Anteil,  $S_B$  = feste Lösung mit hohem B-Anteil und  $C$  = geordneter Festkörper mit festem stöchiometrischen Verhältnis  $A_mB_n$  [Hit99].

eine einzige Phase, spricht man von einer homogenen Mischung. Ist die Summe der freien Energien der getrennten Phasen niedriger als die der homogenen Mischung, entsteht eine heterogene Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Phasen und das System besitzt eine Lösbarkeitslücke [Kit84]. Je nach Mischbarkeit der beteiligten Komponenten gibt es sechs elementare Typen von fest-flüssig-Phasendiagrammen, deren  $T$ - $x$ -Auftragungen in Abbildung 2.3 dargestellt sind [Hit99]. In der Natur kommen sie häufig auch in Kombinationen vor.

Eine vollständige theoretische Beschreibung binärer Mischungen sollte in der Lage sein, alle sechs vorgestellten Phasendiagramme für den Übergang fest-flüssig vorherzusagen. Für nahezu alle theoretischen Modelle ist die prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung derjenigen Systemkonfiguration, die einem Minimum an freier Energie entspricht, die gleiche: Es werden zunächst die freien Energien von flüssiger und fester Phase separat — aber unter gleichen thermodynamischen Bedingungen — bestimmt. Aus der Kenntnis der gesamten freien Energie kann das Phasendiagramm auf einfache Weise konstruiert werden (siehe z.B. [Kit84]). Im Folgenden



werden drei Vorgehensweisen zur Bestimmung von fest-flüssig-Phasendiagrammen vorgestellt und anschließend deren Ergebnisse diskutiert.

## Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie stellt einen theoretischen Zugang aus der klassischen statistischen Mechanik zur Beschreibung des flüssig-fest-Phasenübergangs dar. Sie wurde erstmals durch Ramakrishnan und Yussouff [Ram79] formuliert und von Haymet und Oxtoby [Hay86] weiterentwickelt.

Ziel dieser Theorie ist es, die thermodynamischen Bedingungen, unter denen eine Flüssigkeit gefriert, sowie die Dichte und Symmetrien der Festkörper, die mit der Flüssigkeit in Koexistenz vorliegen, zu ermitteln. Die grundlegende Idee dabei ist, das thermodynamische Gesamtpotenzial aller  $n$  Phasen als Funktional lokaler Einteilchendichten  $\rho_\nu(\mathbf{r})$  mit  $\nu = 1 \dots n$  zu formulieren. Für jede Phase wird hierbei eine geeignet parametrisierte Dichteverteilung  $\rho_\nu(\mathbf{r})$  angenommen. Der Parameter kann z.B. ein variabler Gitterabstand des gewählten Kristalls sein. In einer Störungsreihe wird das thermodynamische Potenzial  $F[\rho_1(\mathbf{r}), \dots, \rho_n(\mathbf{r})]$  entwickelt und anschließend bezüglich der Parametrisierung minimiert. Neben dem stabilsten Zustand ergeben sich hieraus auch die Gleichgewichtsabstände des gewählten Gitters.

Die Dichtefunktionaltheorie wurde sowohl für einkomponentige Systeme [Lai87] als auch für binäre Mischungen harter Kugeln [Bara86, Bara87, Smi87, Zen90] und Lennard-Jones-Teilchen [Ric89] ausgearbeitet. Ebenso wurden Ansätze für kolloidale Suspensionen und harte Ellipsoide entwickelt. Eine Übersicht über den mathematischen Formalismus und die bestehenden Anwendungen bietet der Artikel von Rick *et al.* [Ric90].

## Zelltheorie

Zelltheoretische Ansätze haben eine lange Tradition in der Beschreibung von Eigenschaften kondensierter Materie. Die ursprüngliche einkomponentige Form geht auf Lennard-Jones und Devonshire [Len37] zurück und wurde durch Cottin und Monson auf binäre Mischungen sowohl für harte Kugeln [Cot93, Cot95] als auch für Lennard-Jones-wechselwirkende Teilchen [Cot96] übertragen.

Die Theorie beruht auf einem statistischen Zugang zur Bestimmung der Zustandssumme des betrachteten Systems. Hieraus lassen sich fest-flüssig-Phasendiagramme und die Stabilität möglicher Übergitterstrukturen im Festkörper bestimmen. Die Zelltheorie geht von der Annahme aus, dass die kanonische Zustandssumme des Festkörpers als Produkt von Zustandssummen einzelner und somit nichtwechselwirkender Zellen geschrieben werden kann. Eine Zelle ist dabei durch ein Zentralteilchen

sowie die Komposition und geometrische Anordnung der benachbarten Teilchen definiert.

Betrachtet man eine binäre Mischung aus  $N_A$  Teilchen der Sorte A und  $N_B$  Teilchen der Sorte B auf einem Gitter, so nimmt die Zustandssumme des Systems die Form

$$Z = \frac{N!}{N_A!N_B!} \prod_{i=1}^N q_i^{N P_i} \quad (2.4)$$

an. Hierbei bezeichnet  $N$  die Gesamtzahl der Teilchen und  $P_i$  die Wahrscheinlichkeit, Zelle  $i$  zu betrachten. Die Zustandssumme einer einzelnen Zelle  $q_i = \int e^{-\beta \Phi(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$  mit  $\beta = 1/(k_B T)$  hängt vom Wechselwirkungspotenzial  $\Phi(\mathbf{r})$  des Zentralmoleküls mit seinen Nachbarn ab. Neben der Art der Wechselwirkung und den entsprechenden Potenzialparametern geht als Ausgangsgröße die Komposition der Mischung ein. Für die freie Energie ergibt sich aus der Zustandssumme 2.4 für große Teilchenzahlen mit Hilfe der Stirlingschen Formel ein analytischer Ausdruck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= k_B T N (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B - \sum_{i=1}^N P_i \ln q_i). \end{aligned} \quad (2.5)$$

$x_A$  und  $x_B$  bezeichnen den jeweiligen molaren Anteil der Komponenten A und B. Für eine vorgegebene Dichte werden in der Praxis die Zustandssummen der einzelnen Zellen  $q_i$  mittels Monte-Carlo-Simulationen bestimmt. Hieraus können alle thermodynamischen Eigenschaften der festen Phase in Abhängigkeit von der Komposition und der gewählten kristallinen Anordnung bestimmt werden.

Die freie Energie der Flüssigkeit ermittelt man separat aus einer für das System geeigneten Zustandsgleichung, wie sie z.B. von Mansoori *et al.* [Man71] oder Henchman [Hen03] für eine van der Waals-Flüssigkeit angegeben werden.

## Molekulardynamische Simulationen

Molekulardynamische Simulationen eröffnen die Möglichkeit, das Phasenverhalten eines vorgegebenen molekularen Modells zu untersuchen. Thermodynamische Integrationstechniken, deren Auswertung auf numerischem Weg erfolgt, bilden die Grundlage für diese Verfahren. Die freie Energie eines Referenzzustands wird entlang eines reversiblen Pfads im Phasendiagramm bis zum gewünschten Endzustand aufintegriert. Die benötigten Zwischenzustände werden mit Monte-Carlo-Simulationen generiert. Analog zur Zelltheorie werden die freien Energien der festen und flüssigen Phase separat bestimmt. Als Ausgangszustand für die flüssige Phase dient das ideale Gas, das bis zur gewünschten Dichte komprimiert wird. Für die feste Phase muss ein anderer

Referenzzustand verwendet werden, da von der Gasphase kommend immer ein Phasenübergang erster Ordnung gekreuzt wird (vgl. Abbildung 2.2). Hierbei kommt es in Computer-Simulationen zu Hysterese-Effekten, die die Reversibilitätsbedingung verletzen. Als Referenzzustand für den Festkörper wird deswegen üblicherweise ein Einkristall gewählt, für dessen freie Energie ein analytischer Ausdruck bekannt ist [Fre84]. Beim Einkristall sind die Atome durch harmonische Federn an ihre Gitterplätze gebunden. Da zusätzlich die Struktur dieses Referenzzustands so gewählt wird, dass sie mit der des zu untersuchenden Festkörpers übereinstimmt, ist der Integrationsweg für die Transformation in einen Einkristall frei von Phasenübergängen und damit reversibel.

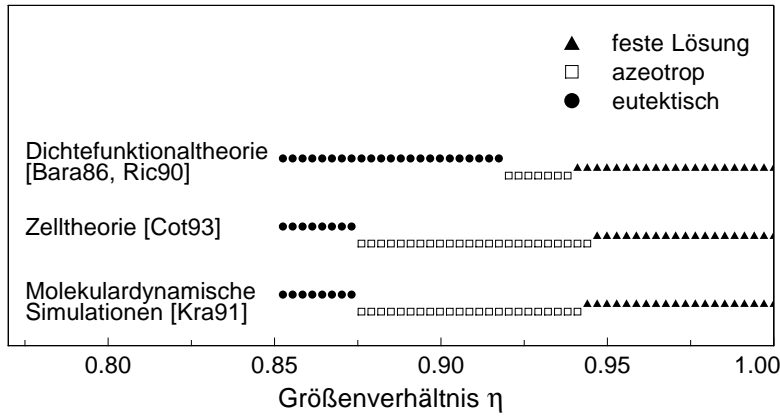
Eine effiziente Methode zur Bestimmung der freien Energie eines Systems stellt die von Hitchcock und Hall [Hit99] vorgestellte Gibbs-Duhem-Integrationstechnik dar. Diese Technik macht sich die Gültigkeit der Clapeyron-Gleichung zu Nutze, die beschreibt, wie sich Zustandsgrößen von koexistierenden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht ändern. Durch Wahl des Integrationswegs entlang einer numerischen Lösung dieser Gleichung wird automatisch Gleichheit von Druck, Temperatur und chemischem Potenzial erreicht und somit das Phasengleichgewicht zwischen Festkörper und Flüssigkeit gewährleistet [Kof93a, Kof93b, Pan88]. Gerade die implizite Gleichheit des chemischen Potenzials bietet den Vorteil, dass kein aufwändig zu berechnender Teilchenaustausch zwischen den Phasen notwendig wird.

### 2.3.2 Potenzial harter Kugeln

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten theoretischen Modelle wurden für verschiedene Wechselwirkungspotenziale ausgearbeitet. Zunächst werden die Ergebnisse im Potenzial harter Kugeln vorgestellt. Da es sich hierbei um ein rein repulsives Potenzial handelt, stellt es die wohl stärkste Vereinfachung zur Beschreibung von attraktiv wechselwirkenden Edelgasen dar. Trotz dieser vereinfachenden Annahme und obwohl es nur entropische Beiträge zur freien Energie gibt (die innere Energie  $U$  ist null), zeigen Systeme aus harten Kugeln in vielen Eigenschaften ein erstaunlich komplexes Verhalten.

Binäre Mischungen aus harten Kugeln sind in der flüssigen Phase vollständig ineinander löslich — insbesondere gilt dies unabhängig von der Konzentration und dem Größenverhältnis der beteiligten Komponenten. Allerdings erwartet man bei harten Kugeln in der festen Phase eine unvollständige Mischbarkeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Antwort auf die Frage nach der Stabilität einer Konfiguration hängt neben den thermodynamischen Bedingungen vom Größenverhältnis  $\eta$  ab. In den folgenden Betrachtungen seien große Kugeln bzw. Atome immer mit A und kleine mit B gekennzeichnet.

Allen theoretischen Ansätzen ist gemeinsam, dass sie für ein Durchmesser-Verhält-



**Abb. 2.4:** Vergleich der Vorhersagen des fest-flüssig-Phasenübergangs im Potenzial harter Kugeln für die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Simulationen und Theorien in Abhängigkeit vom Größenverhältnis für  $\eta \geq 0,85$ .

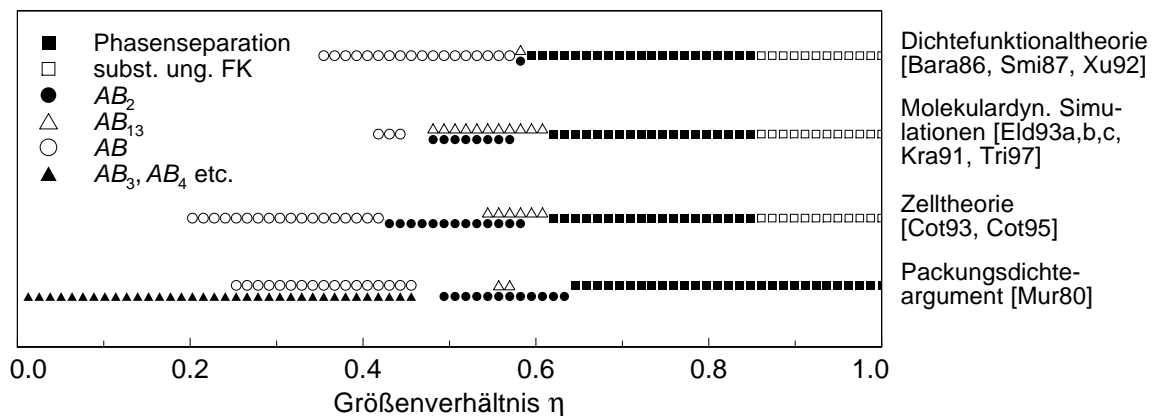
nis von  $\eta \geq 0,85$  einen substitutionell ungeordneten Festkörper im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase vorhersagen. Abbildung 2.4 gibt einen Überblick über die Art des fest-flüssig-Phasenübergangs in Abhängigkeit vom Größenverhältnis  $\eta$  für die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten theoretischen Ansätze und Simulationen. Es zeigt sich, dass eine Änderung des Durchmesser-Verhältnisses der Kugeln um lediglich 15 % einen drastischen Effekt auf das Erscheinungsbild des Phasendiagramms hat. Für sehr ähnliche Radien ergibt sich das Verhalten einer festen Lösung. Bei größer werdendem Unterschied tritt zuerst ein azeotropes, dann ein eutektisches Phasendiagramm auf. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung von Zelltheorie und molekulardynamischen Simulationen für die Grenzen feste Lösung–azeotrop bzw. azeotrop–eutektisch. Bei den Ergebnissen der Dichtefunktionaltheorie hingegen erscheint der Bereich azeotropen Verhaltens stark eingeschränkt.

Für  $\eta < 0,85$  finden alle Theorien, dass der substitutionelle Festkörper instabil wird. Dieses Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit der Hume-Rothery-Regel [Hum69]. Die für metallische Verbindungen gefundene empirische Gesetzmäßigkeit besagt, dass in einer binären Mischung die Komponenten in getrennte Phasen separieren, wenn sich deren Durchmesser um mehr als 15 % unterscheiden. Allerdings ist diese Regel nicht streng zu verstehen, denn schon aus einfachen Packungsdichteargumenten ergeben sich nach Murray und Sanders [Mur80, San80] Inseln der Stabilität für  $\eta < 0,85$ . Die Autoren fanden in natürlichen Opalsteinen, die aus einer Mischung von Silikatkügelchen unterschiedlicher Größe bestehen, Übergitterstrukturen der stöchiometrischen Zusammensetzung  $AB_2$  und  $AB_{13}$ . Deren Auftreten führen sie auf eine Maximierung der Packungsdichte zurück. Eine Übergitterstruktur ist demnach stabil, wenn die Packungsdichte der Mischphase größer ist als die der separierten Phasen. Für eine Mischung aus großen Kugeln A und kleinen Kugeln B können sich die erwähnten Übergitterstrukturen nach diesem elementaren Prinzip in einem Bereich  $0,48 < \eta < 0,62$  ausbilden. Weitere Strukturen wie  $AB$ ,  $AB_3$  und  $AB_4$  sind bei noch größeren Unterschieden zu erwarten.

Die in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Theorien und Simulationen liefern eben-

falls Stabilitätsgrenzen von Übergitterstrukturen aus harten Kugeln. Einen Überblick über die auftretenden Mischphasen sowie deren Existenzbereiche gibt Abbildung 2.5. Dichtefunktionaltheorie [Bara86, Smi87, Xu92], Zelltheorie [Cot93, Cot95] und molekulardynamische Simulationen [Eld93a, Kra91, Tri97] zeigen mit kleiner werdendem Durchmesser Verhältnis übereinstimmend das Auftreten von stabilen Bereichen für die Übergitterstrukturen  $AB_{13}$ ,  $AB_2$  und  $AB$ . Bei den Resultaten der Dichtefunktionaltheorie ist allerdings zu berücksichtigen, dass hier nur der Nachweis der Stabilität von  $AB_2$  und  $AB_{13}$  bei einem Durchmesser Verhältnis  $\eta = 0,58$  erbracht wird. Weitere Untersuchungen, insbesondere über die maximalen Bereiche in denen diese Strukturen stabil sind, waren nicht Gegenstand der Arbeit von [Xu92].

Die verbleibenden Unterschiede in den Vorhersagen der einzelnen Modelle sind wohl auf die unterschiedliche Gewichtung der entropischen Beiträge zurückzuführen. Die Entropie von kristallinen Gemischen lässt sich prinzipiell in zwei Anteile untergliedern: Die Konfigurations- oder Mischungsentropie, die auf der Vertauschbarkeit der Teilchen beruht, und die Translations- oder Volumenentropie, die durch das freie Volumen, das einem Teilchen im Kristall zur Verfügung steht, definiert ist. Berücksichtigt man lediglich die Volumenentropie des Systems, ergibt sich aus Packungsdichteüberlegungen, dass dieses geordnete Strukturen ausbilden kann. Theoretische Analysen ergeben, dass für ein vollständig ungeordnetes System die maximale Packungsdichte einen Wert von 0,64 nicht übersteigen kann [Sco62]. Obwohl bei dieser Packungsdichte noch unausgefüllter Raum vorhanden ist, blockieren sich die Teilchen durch ihre unregelmäßige Anordnung gegenseitig und es bleibt kein *freies* Volumen mehr, in dem sie sich bewegen könnten. In geordneten Konfigurationen wie der  $AB_2$ -Struktur liegt die erreichbare Packungsdichte bei über 0,74 und damit sogar höher als die dichtesten Kugelpackungen einkomponentiger Systeme. Den Teilchen steht



**Abb. 2.5:** Übersicht über die Ergebnisse verschiedener theoretischer Arbeiten zur Stabilität von Strukturen in binären Mischungen aus harten Kugeln in Abhängigkeit vom Durchmesser Verhältnis.

in der geordneten Anordnung somit ein vergleichsweise großes freies Volumen zur Verfügung, was sich in einer größeren Translationsentropie widerspiegelt. Erstaunlicherweise ist es im Modell harter Kugeln gerade die Entropie — normalerweise ein Maß für die Unordnung in einem System — die zur treibenden Kraft für die Ausbildung geordneter Strukturen wird [Eld93a, Eld95].

Tatsächlich wurden die oben diskutierten Übergitterstrukturen auch in Experimenten mit kolloiden Suspensionen nachgewiesen. Kolloide lassen sich in guter Näherung durch ein Potenzial harter Kugeln beschreiben. Bartlett *et al.* [Bart90, Bart92] beobachteten mittels optischer Experimente in Kolloidmischungen mit einem Durchmesser Verhältnis von  $\eta = 0,62$  die Ausbildung der ikosaedrischen  $AB_{13}$ -Struktur. Auf mikroskopischer Ebene entspricht die Struktur derjenigen der metallischen Verbindung  $NaZn_{13}$ <sup>2</sup>. Für ein Größenverhältnis von  $\eta = 0,58$  konnte zusätzlich die hexagonale  $AB_2$ -Phase beobachtet werden, die ihre mikroskopische Analogie in der Verbindung  $AlB_2$  besitzt. Diese Ergebnisse stehen gemäß Abbildung 2.5 in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen für harte Kugeln.

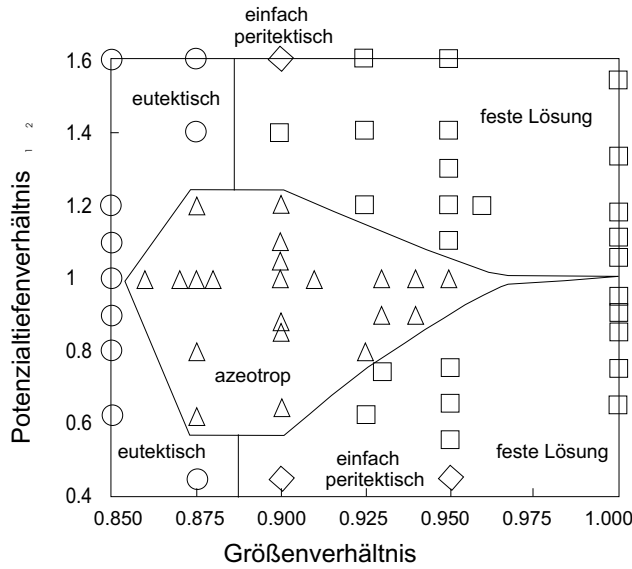
### 2.3.3 Lennard-Jones-Potenzial

Neben dem rein entropischen Beitrag  $-TS$  zur freien Energie soll nun auch der Beitrag der inneren Energie  $U$  berücksichtigt werden. Hierzu wird das Potenzial harter Kugeln durch das attraktiv wechselwirkende Lennard-Jones-Potenzial ersetzt. Zum Größenverhältnis  $\eta$  kommt als weiterer Parameter somit das Verhältnis der Potenzialmulden  $\epsilon_1/\epsilon_2$  hinzu.

Weder Dichtefunktionaltheorie [Ric89] noch Zelltheorie zeigen beim Wechsel vom Potenzial harter Kugeln zum Lennard-Jones-Potenzial signifikante Auswirkungen auf das Verhalten beim flüssig-fest-Phasenübergang. Es wird lediglich von Verschiebungen der Absolutwerte der flüssig-fest-Phasengrenze berichtet [Cot96].

In den molekulardynamischen Simulationen von Hitchcock *et al.* [Hit99] hat die attraktive Wechselwirkung hingegen einen deutlichen Einfluss auf die Art des Phasenübergangs. Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Die verschiedenen Typen von berechneten Phasendiagrammen sind in Abhängigkeit des Größenverhältnisses ( $0,85 \leq \eta \leq 1$ ) und des Potenzialtiefenverhältnisses ( $0,4 \leq \epsilon_1/\epsilon_2 \leq 1,6$ ) aufgetragen. Das Diagramm lässt sich in mehrere Zonen unterteilen, in denen jeweils ein Phasenverhalten dominiert. Insbesondere wird deutlich, dass sich durch die Anwesenheit einer attraktiven Wechselwirkung die Art des Phasendiagramms auch in Abhängigkeit des Potenzialtiefenverhältnisses  $\epsilon_1/\epsilon_2$  ändern kann. Somit haben neben dem Größenverhältnis auch attraktive Wechselwirkungen einen merklichen Einfluss auf die Art des fest-flüssig-Phasenübergangs. Eine Auswirkung

<sup>2</sup>Für eine genaue Darstellung der jeweiligen Strukturen sei auf [Bare87] verwiesen.



**Abb. 2.6:** Art des fest-flüssig-Phasenübergangs bei binären Lennard-Jones-Mischungen in Abhängigkeit vom Durchmesser Verhältnis  $\eta$  und vom Potenzialtiefenverhältnis  $\epsilon_1/\epsilon_2$  [Hit99].

auf potenzielle Strukturen der festen Phase wurde nicht untersucht.

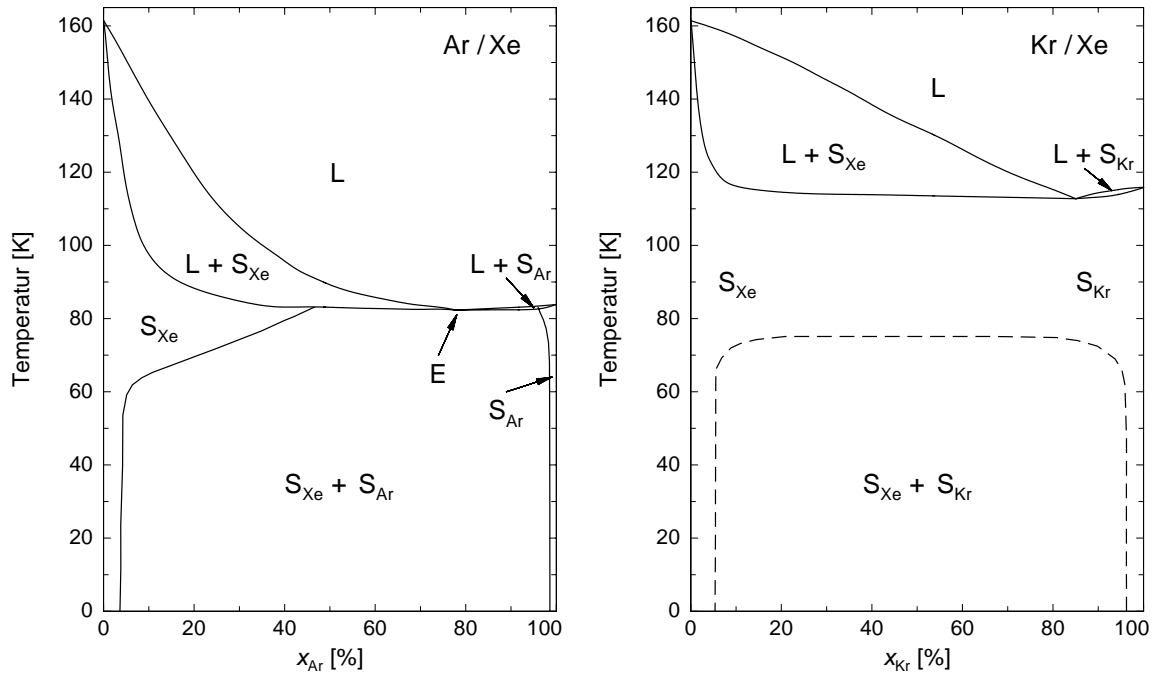
Im folgenden Abschnitt werden die experimentell vorhandenen Phasendiagramme binärer Edelgasgemischungen vorgestellt und im Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen diskutiert.

### 2.3.4 Phasendiagramme binärer Edelgasgemischungen

Während die Phasendiagramme reiner Edelgase eine weite Verbreitung in Lehrbüchern gefunden haben, sind die fest-flüssig-Phasenübergänge deren binärer Mischungen nur teilweise bekannt. Für Ar/Kr-Mischungen konnte Heastie [Hea55] über den gesamten Konzentrationsbereich das Verhalten einer festen Lösung nachweisen. Die beiden Komponenten weisen sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase eine unbegrenzte Mischbarkeit auf.

Abbildung 2.7 gibt die von Yantsevich *et al.* [Yan96] vorgeschlagenen  $T$ - $x$ -Diagramme für Ar/Xe und Kr/Xe wieder. Es handelt sich hierbei um eine Kombination aus jeweils zwei Datensätzen. Heastie *et al.* [Hea60] gelang in Ar/Xe-Gemischen der Nachweis eines eutektischen Punkts ( $T_E = 82,3 \text{ K}$  und  $x_{\text{Ar},E} = 76,5 \%$ ). Aus seinem Datensatz stammt der obere Teil des flüssig-fest Phasendiagramms. Die Röntgenstrukturuntersuchungen von Yantsevich *et al.* konzentrieren sich auf die Festkörperphase im Temperaturbereich unterhalb des eutektischen Punkts. Der Kurvenverlauf zeigt, dass sich unterhalb der eutektischen Temperatur die wechselseitige Löslichkeit von Argon und Xenon stark unterscheidet. Die maximale Löslichkeit von Xenon in Argon liegt über den gesamten Temperaturbereich bei etwa 5 %, wohingegen die Lösbarkeit von Argon in einer Xenonmatrix mit zunehmender Temperatur bis auf 45 % ansteigt. Das Phasendiagramm von Kr/Xe-Mischungen zeigt azeotropes Ver-





**Abb. 2.7:**  $T$ - $x$ -Phasendiagramme von Ar/Xe (links) und Kr/Xe (rechts). Ar/Xe zeigt eutektisches (E markiert den eutektischen Punkt) und Kr/Xe azeotropes Verhalten. Die gestrichelte Kurve im unteren Teil des Kr/Xe-Diagramms kennzeichnet die zusätzlich auftretende Mischungslücke im Bereich tiefer Temperaturen. Die Beschriftung folgt der Konvention von Abbildung 2.3.

halten [Hea58]. Yantsevich *et al.* finden jedoch in der festen Phase unterhalb einer Temperatur von ungefähr 75 K eine drastische Änderung im Löslichkeitsverhalten. Im Gebiet innerhalb der gestrichelten Kurve weist das System eine Mischungslücke auf und separiert in getrennte Phasen. Eine mögliche Erklärung hierfür wird weiter unten diskutiert.

Die gemessenen fest-flüssig-Phasendiagramme lassen sich mit den in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 gemachten Vorhersagen vergleichen. Aus Tabelle 2.2 entnimmt man die Werte für das Größenverhältnis  $\eta$  und das entsprechende Potenzialtiefenverhältnis  $\epsilon_1/\epsilon_2$  der Mischungen Kr/Ar ( $\eta = 0,96$ ,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,75$ ), Ar/Xe ( $\eta = 0,87$ ,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,52$ ) und Kr/Xe ( $\eta = 0,91$ ,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,70$ ). Eine Einordnung der drei Mischungen in Abbildung 2.4 zeigt, dass schon im Modell harter Kugeln der experimentelle Befund und die theoretische Vorhersage übereinstimmen. Lediglich die Vorhersage aus der Dichtefunktionaltheorie von Barrat [Bara86] zeigt bei der Mischung Kr/Xe ein abweichendes Verhalten. Auch im Lennard-Jones-Potenzial lässt der Vergleich mit Abbildung 2.6 die gute Übereinstimmung von Experiment und molekulardynamischen Simulationen erkennen.

Für das Auftreten der Mischungslücke innerhalb der festen Phase von Kr/Xe diskutieren Yantsevich *et al.* [Yan98] ein qualitatives energetisches Argument. Ba-



sierend auf der ähnlichen maximalen Löslichkeit von neun verschiedenen binären kryogenen Mischkristallen (vorwiegend aus einem Edelgas und einem mehratomigen Molekül, z.B. Ar/CH<sub>4</sub>, Kr/O<sub>2</sub> usw., alle Mischungen im Bereich  $0,85 \leq \eta \leq 1$ ) folgern sie, dass das Größenverhältnis *nicht* der entscheidende Parameter für die Stabilität dieser substitutionell ungeordneten Festkörper sein kann. Der Grundgedanke ihrer Argumentation ist, dass mit der Phasenseparation des Festkörpers eine energetische Absenkung des Systems verbunden ist. Berücksichtigt man ausschließlich Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn in einem Kristall, so sind drei verschiedene Bindungsenergien definiert:  $\epsilon_{AA}$  zwischen zwei Atomen der Komponente A,  $\epsilon_{BB}$  zwischen zwei Atomen der Komponente B und  $\epsilon_{AB}$  zwischen ungleichen Nachbarn. Die Komponente B sei schwächer gebunden als Komponente A, d.h. es gilt  $\epsilon_{AA} > \epsilon_{BB}$  und die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen sei durch die Lorentz-Berthelot-Regel 2.2  $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}}$  gegeben. Bestimmt man im Kristall die Energieänderung  $\Delta E$ , die dadurch zustande kommt, dass zwei zunächst isolierte B-Atome durch Platzwechsel zusammengeführt werden, dann ergibt sich:

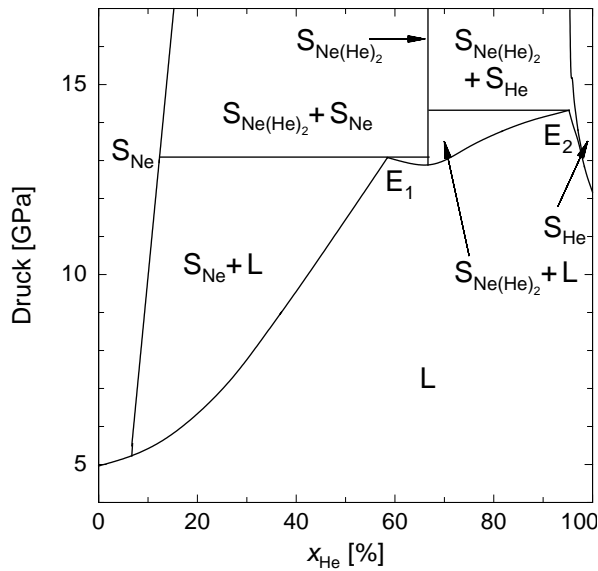
$$\begin{aligned}\Delta E &= 2\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \\ &= -(\epsilon_{AA} - 2\sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}} + \epsilon_{BB}) \\ &= -(\sqrt{\epsilon_{AA}} - \sqrt{\epsilon_{BB}})^2 < 0 \quad .\end{aligned}\tag{2.6}$$

Die Tatsache, dass  $\Delta E$  im Falle von Lennard-Jones-wechselwirkenden Teilchen immer negativ ist, sollte zu einer Phasenseparation (wie im System Kr/Xe beobachtet) führen. Die Annäherung an den — rein energetisch betrachtet — günstigsten Zustand der Phasentrennung ist um so stärker ausgebildet, je unterschiedlicher die Bindungsenergien der Einzelkomponenten sind. Allerdings wirken der vollständigen Phasentrennung immer die entropiegetriebenen thermischen Umordnungseffekte entgegen, so dass die gegenseitige Löslichkeit ansteigt. Trotzdem begünstigt die durch Gleichung 2.6 gegebene effektive Anziehungskraft zwischen gleichen Komponenten die Ausbildung von mehratomigen Clustern.

Die Überlegungen von Yantsevich *et al.* werden zum Teil durch Simulationsergebnisse von Putz *et al.* [Put95] gestützt. Die Autoren finden mit Hilfe von in der Strukturchemie etablierten Optimierungsmethoden zur direkten Strukturvorhersage, dass die meisten binären Edelgasmischungen im Grenzfall  $T = 0$  K zu getrennten Phasen tendieren. Alle Kombinationen mit Neon (Ne/(Ar, Kr, Xe)) sowie die Mischung Ar/Xe zeigen Phasenseparation. Erst bei höheren Temperaturen steigt in Ne/Ar- und Ar/Xe-Gemischen die gegenseitige Löslichkeit an. Ar/Kr bildet hingegen ein gemeinsames substitutionelles Kristallgitter aus. Bei Kr/Xe ist keine eindeutige Aussage möglich, da als Simulationsergebnis teilweise Phasenseparation und teilweise gemischte Phasen beobachtet werden. Aufgrund des verwendeten Algorithmus führen Putz *et al.* die ermittelten Ergebnisse hauptsächlich auf die Unterschiede in den Wechselwirkungsenergien der verschiedenen Edelgaskombinationen zurück.

### Phasendiagramme binärer Mischungen bei hohen Drücken

Weitere Hinweise auf einen Einfluss der Wechselwirkungsenergie bei der Ausbildung von Mischphasen liefern Experimente mit binären Mischungen bei hohen Drücken. Komprimiert man Gemische aus van der Waals-wechselwirkenden Teilchen auf Drücke von einigen 10 GPa<sup>3</sup> so beobachtet man im Probenvolumen die Ausbildung von Kristallen. Bei diesen geordneten Systemen handelt es sich um eine Klasse von Festkörpern, die nur bei hohen Drücken existieren. Man bezeichnet sie als van der Waals-Verbindungen (engl. van der Waals compounds). Diese zeichnen sich durch eine Reihe von Eigenschaften aus, die anhand von He/Ne-Mischungen diskutiert werden sollen. In Abbildung 2.8 ist das  $p$ - $x$ -Phasendiagramm bei einer Temperatur von 296 K gezeigt [Lou93]. Bei dieser Art der Auftragung ist zu beachten, dass sich



**Abb. 2.8:**  $p$ - $x$ -Schnitt des Phasendiagramms von He/Ne-Mischungen bei  $T = 296$  K [Lou93]. Mit  $E_1$  und  $E_2$  sind die eutektischen Punkte gekennzeichnet.

die flüssige Phase — im Gegensatz zu den bisher vorgestellten  $T$ - $x$ -Diagrammen — unterhalb der festen Phase befindet. Die Klassifizierung des Phasendiagramms nach Abschnitt 2.3.1 ergibt das einer molekularen Verbindung (vergleiche das mit „f“ gekennzeichnete Diagramm in Abbildung 2.3). Charakteristisch sind die beiden eutektischen Punkte bei  $x_{\text{He}} = 58\%$  ( $E_1$ ) und  $x_{\text{He}} = 93\%$  ( $E_2$ ), welche ein Minimum bei  $x_{\text{He}} = 66,6\%$  umgeben. Mit optischen Verfahren und Röntgenstrukturuntersuchungen konnte analysiert werden, dass es sich bei dem Minimum um den Phasenübergang in eine geordnete Festkörperstruktur handelt. Der Festkörper liegt in der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Ne}(\text{He})_2$  vor und kristallisiert in Form einer  $\text{MgZn}_2$ -Laves-Phase. Der Kristall bildet sich ab einem Druck von etwa 13 GPa aus und ist bis zum maximal erreichten Druck von 25 GPa stabil.

Unter dem Begriff Laves-Phase werden drei Strukturtypen zusammengefasst, die normalerweise in intermetallischen Phasen der Zusammensetzung  $\text{AB}_2$  auftreten:

<sup>3</sup>1 GPa entspricht 10 kbar.

MgZn<sub>2</sub> (C14), MgCu<sub>2</sub> (C15) und MgNi<sub>2</sub> (C36)<sup>4</sup>. Die MgZn<sub>2</sub>-Laves-Phase (C14) ist substitutionell und existiert in metallischen Verbindungen über einen weiten Bereich des Größenverhältnisses ( $0,6 < \eta < 0,95$ ), bevorzugt allerdings für einen Wert von  $\eta = 0,82$ . Dies ist genau der Wert, der von Loubeyre *et al.* als Größenverhältnis für die beteiligten Edelgase bei einem Druck von 15 GPa angegeben wird. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass es sich bei der in den vorherigen Abschnitten theoretisch vorhergesagten AB<sub>2</sub>-Struktur nicht um eine Laves-Phase handelt, sondern um die interstitielle AlB<sub>2</sub>-Struktur (C32), die erst bei größeren Unterschieden im Durchmesser auftritt.

Neben der Hochdruckverbindung Ne(He)<sub>2</sub> findet man in einer Reihe weiterer Systeme Übergitterstrukturen. Für einen Überblick wird auf den Artikel von Schouten [Scho01] verwiesen. Stellvertretend sei nur das von Somayazulu [Som96] ermittelte, komplexe Phasendiagramm von Methan-Wasserstoff-Mischungen genannt. Das Größenverhältnis wird mit  $\eta = 0,72$  angegeben. Insgesamt existieren bei Drücken von einigen GPa in der festen Phase vier verschiedene van der Waals-Verbindungen. Neben der bei He/Ne-Mischungen schon aufgetretenen AB<sub>2</sub>-Struktur (MgZn<sub>2</sub>-Laves-Phase (C14)) findet man in der stöchiometrischen Konfiguration (CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub> die Al<sub>2</sub>Cu-Struktur (C16), also eine A<sub>2</sub>B-Struktur, die eine starke Ähnlichkeit zur C14-Laves-Phase aufweist. Des Weiteren gibt es ein raumzentriert tetragonales Gitter CH<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>4</sub> sowie eine hexagonale Wurzit-Struktur (B4) in der Konfiguration CH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

Bei hohen Drücken und somit hohen Dichten sollte das Mischungsverhalten von zweikomponentigen Systemen hauptsächlich durch geometrische Effekte und damit durch das Größenverhältnis dominiert werden. Die angeführten Beispiele zeigen jedoch eine deutliche Diskrepanz zu den in Abschnitt 2.3.2 gemachten Vorhersagen. Gerade in einem Bereich, in dem die theoretischen Vorhersagen hauptsächlich Phasenseparation erwarten ( $0,62 < \eta < 0,85$ , vgl. Abbildung 2.4), existieren die oben angeführten van der Waals-Verbindungen. Insbesondere stimmen die experimentell ermittelten Strukturen nicht mit den Berechnungen im Potenzial harter Kugeln überein. Offensichtlich ist die Ausbildung der experimentell gefundenen Phasen nicht rein durch das Größenverhältnis dominiert — auch die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen spielt eine große Rolle.

### 2.3.5 Zusammenfassendes Bild

Die in den letzten Abschnitten vorgestellten Ergebnisse theoretischer Arbeiten bezüglich des Phasenverhaltens und der möglichen Festkörperkonfigurationen aus binären Mischungen harter Kugeln bzw. Lennard-Jones-Teilchen sowie die experimentell gefundenen Resultate werden nachfolgend zusammengefasst:

<sup>4</sup>Die in Klammern angegebene Nomenklatur stammt aus dem Strukturbericht des Naval Research Laboratory, USA. Eine detaillierte Darstellung findet man im Buch von Barrett [Bar87].

- Im Bereich des Größenverhältnisses  $0,85 \leq \eta \leq 1$  bildet sich ein substitutionell ungeordneter Festkörper aus. Der Phasenübergang zur Flüssigkeit verhält sich eutektisch, azeotrop oder wie der einer festen Lösung. Bereits im Potenzial harter Kugeln werden die experimentellen Ergebnisse des Phasenübergangs richtig wiedergeben. Dies liefert einen starken Hinweis darauf, dass das Größenverhältnis — und somit die Entropie — einen dominanten Einfluss auf das Aussehen von fest-flüssig-Phasendiagrammen realer Systeme hat.
- Für  $\eta < 0,85$  tendiert der Festkörper prinzipiell zur Phasenseparation. Allerdings sagen die theoretischen Modelle die Stabilität von Übergitterstrukturen  $AB_2$  und  $AB_{13}$  im Bereich  $0,42 \leq \eta \leq 0,62$  vorher. Experimentell findet man jedoch in Hochdruckexperimenten auch im Bereich  $0,62 < \eta < 0,85$  die Ausbildung von geordneten Festkörpern der Konfiguration  $AB_2$ ,  $A_2B$ ,  $AB$  und  $AB_4$ .

Die energetischen Argumente von Yantsevich *et al.* zur Erklärung des Entmischungsverhaltens von Krypton und Xenon in der festen Phase, die Simulationsergebnisse von Putz *et al.* sowie die experimentellen Befunde aus Hochdruckexperimenten deuten darauf hin, dass neben entropischen auch energetische Beiträge eine zentrale Rolle bei der Ausbildung von stabilen Festkörperstrukturen spielen. Das Potenzial harter Kugeln ist offenbar nicht ausreichend, um die Fülle experimenteller Beobachtungen zu beschreiben. Eine Unzulänglichkeit aller vorgestellten Theorien besteht sicherlich darin, dass bei allen Ansätzen die Art des Kristallgitters des Festkörpers „geraten“ wird, d.h. um die stabilste kristalline Konfiguration zu finden, müssen mehrere (im Prinzip alle möglichen) Kristallsymmetrien getestet werden. Bisher ist noch keine Theorie verfügbar, die allein aus der Zusammensetzung und dem Wechselwirkungspotenzial die stabilste Festkörperstruktur einer Edelgas Mischung vorhersagen könnte.

## 2.4 Abschreckend kondensierte Edelgasfilme

Bei den bisher besprochenen Experimenten und theoretischen Ansätzen war immer thermodynamisches Gleichgewicht gewährleistet. Eine vollkommen andere Situation tritt ein, wenn Edelgasfestkörper in einem Nichtgleichgewichtszustand vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Edelgasfilme durch abschreckende Kondensation aus der Gasphase auf ein kaltes Substrat präpariert. Infolge der niedrigen Kondensationstemperatur des Substrats (im weiteren Verlauf der Arbeit immer nur als Kondensationstemperatur  $T_{\text{Kon}}$  bezeichnet) ist der Sättigungsdampfdruck  $p_s$  deutlich kleiner als der Druck  $p$  des im Experimentiervolumen angebotenen Gasgemischs. Hierdurch wird gewährleistet, dass prinzipiell beliebig dicke Filme hergestellt werden können. Bei niedrigen Kondensationstemperaturen sollte die geringe Mobilität der adsorbierten Atome eine Relaxation in einen thermodynamischen Gleich-

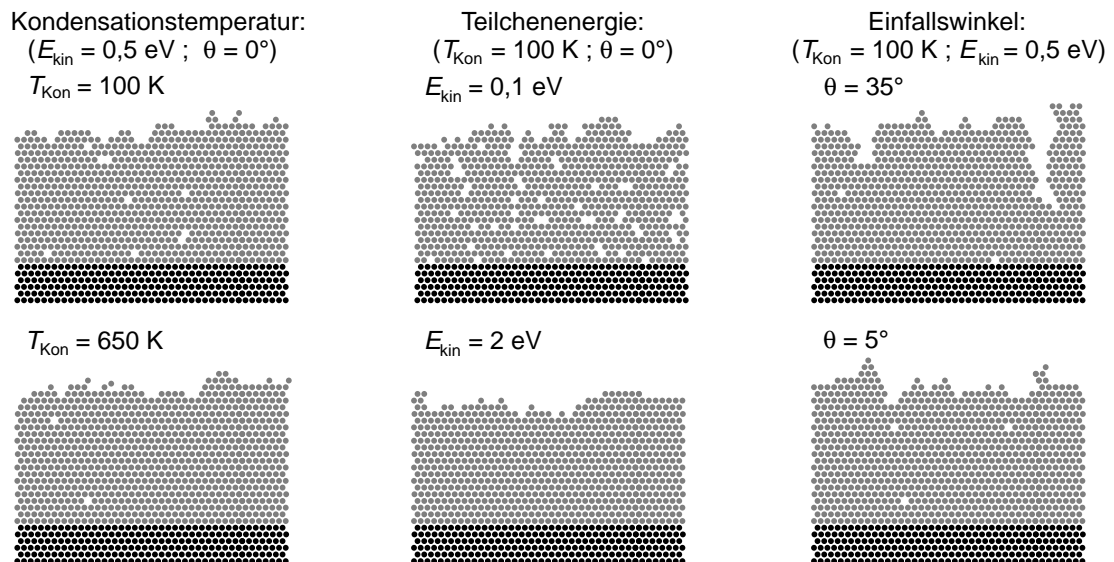
gewichtszustand verhindern. Das Wachstum stellt einen Nichtgleichgewichtsprozess dar, bei dem die entstehenden Filme nur einen vergleichsweise geringen Ordnungsgrad aufweisen.

### **Einfluss der Aufdampfparameter auf die Filmstruktur**

Zahlreiche Faktoren beeinflussen die Struktur des Festkörpers, der durch die Kondensation aus der Gasphase aufwächst. Anhand von experimentellen Befunden und Simulationsergebnissen wird ein kurzer Überblick über die Auswirkung einiger wichtiger Aufdampfparameter gegeben.

Die Abhängigkeit des Wachstumsverhaltens abschreckend kondensierter Edelgasfilme von der Kondensationstemperatur ist in etlichen Veröffentlichungen untersucht worden. Elektronenbeugungsexperimente von Curzon *et al.* [Cur65] sowie Röntgenstrukturanalysen von Menges *et al.* [Men91] ergeben übereinstimmend, dass reine Edelgase bei einer Kondensationstemperatur von 7 K bzw. 6 K in einer polykristallinen fcc-Struktur kristallisieren. Die Korngröße der Kristallite nimmt hierbei mit zunehmender Kondensationstemperatur zu. Eine systematische Untersuchung der Porosität von Argon-, Krypton- und Xenon-Filmen wurde von Schulze *et al.* [Schu78] durchgeführt. Während man für hohe Kondensationstemperaturen Dichten findet, die mit denen von aus der Schmelze gezogenen Kristallen übereinstimmen, macht das Porenvolumen bei  $T_{\text{Kon}} = 4,2$  K im Falle von Krypton und Xenon etwa ein Drittel bei Argon mehr als ein Fünftel des Gesamtvolumens aus.

Die hohe Porosität von aus der Gasphase aufwachsenden Filmen wird durch mo-



**Abb. 2.9:** Struktur eines einkomponentigen Films in Abhängigkeit von verschiedenen Aufdampfparametern. Die sechs unteren Atomlagen bilden das Substrat [Zho97].

lekulardynamische Simulationen bestätigt [Mül87, Zho97]. Hierbei wird das Wachstumsverhalten von gesputterten bzw. aufgedampften Metallfilmen in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur  $T_{\text{Kon}}$ , der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  und des Einfallswinkels  $\Theta$  untersucht. In Abbildung 2.9 sind die resultierenden Filmstrukturen dargestellt. Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass die Anzahl und Größe der Poren von den gewählten Präparationsparametern abhängen. Mit abnehmender Kondensationstemperatur steigt die Zahl der Fehlstellen an, da die Mobilität der Atome auf der kalten Oberfläche zunehmend kleiner wird. Bei Annäherung der Kondensationstemperatur an die Sublimationstemperatur steigt die Beweglichkeit der Teilchen an und es kommt zu einem epitaktischen Filmwachstum mit maximaler Packungsdichte [Tay87].

Kleine kinetische Energien der Teilchen bewirken ebenfalls einen höheren Porositätsgrad. Durch die geringere Geschwindigkeit der Teilchen steigt die Wechselwirkungszeit mit bereits adsorbierten Teilchen an und die Teilchentrajektorie wird stärker verformt. Bei schrägem Einfall wirken zusätzlich Abschattungseffekte, so dass insgesamt säulenartige Strukturen entstehen.

Neben den in Abbildung 2.9 diskutierten Parametern haben eine Reihe weiterer Größen Einfluss auf die entstehenden Strukturen, unter anderen die Rate, mit der die Teilchen auf dem Substrat auftreffen. Im Fall hoher Kondensationstemperaturen bewirken niedrige Aufdampfraten eine besser geordnete Struktur, da die Teilchen mehr Zeit zum Auffinden einer energetisch günstigeren Position haben. Bei niedrigen Kondensationstemperaturen ist die Situation entgegengesetzt: Die bei der Kondensation freiwerdende Bindungsenergie, die mit der Aufdampfrate skaliert, verursacht lokal einen Anstieg der Temperatur und kann dadurch umliegenden Teilchen die Möglichkeit für einen Sprung über die Potenzialbarriere in einen energetisch günstigeren Zustand ermöglichen. Hieraus ergibt sich, dass die Unordnung des Films umso größer ist, je geringer die Aufdampfrate gewählt ist [Zho97].

Bei der Kondensation binärer Mischungen kommt mit dem Größenverhältnis  $\eta$  ein weiterer Parameter hinzu, der großen Einfluss auf die Strukturbildung hat. Schneider *et al.* [Schn85] konnten in molekulardynamischen Simulationen zeigen, dass bei einem Größenverhältnis von  $\eta = 0,89$  ein plötzlicher Wechsel im Wachstumsverhalten von einer polykristallinen zu einer amorphen Struktur stattfindet. Unterscheiden sich die Durchmesser der beteiligten Sorten um mehr als elf Prozent, sollte sich ein glasartiges Netzwerk ausbilden. Dies ist demnach für alle Kombinationen von Ne mit einem anderen Edelgas sowie für die Mischung Ar/Xe der Fall (vgl. Tabelle 2.2).

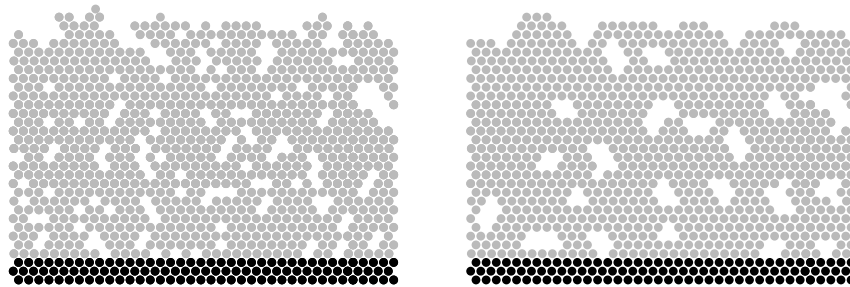
Tatsächlich konnten Menges *et al.* [Men91] die Ausbildung amorpher Filme in Ar/Xe-Gemischen ( $\eta = 0,87$ ), die bei einer Temperatur von 6 K präpariert wurden, über einen Konzentrationsbereich von  $0,3 < x_{\text{Ar}} < 0,8$  beobachten. Elektronenbeugungsexperimente an Ar/Kr-Mischungen ( $\eta = 0,96$ ), die bei einer Kondensationstemperatur von  $7 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$  aufgedampft wurden, weisen erwartungsgemäß eine poly-

kristalline Struktur auf [Cur69]. Die Atome kondensieren hier in einem gemeinsamen Gitter, dessen Gitterkonstante sich monoton in Abhängigkeit von der Kryptonkonzentration ändert. Ne/Ar-Mischungen ( $\eta = 0,82$ ) zeigen hingegen bei der gleichen Kondensationstemperatur eine deutlich ausgeprägte Tendenz zur Phasenseparation. Die kristallinen Bereiche werden von den Autoren reinen Neonkristalliten zugeordnet, während die hauptsächlich aus Argon bestehende Phase auf die Ausbildung eines stark ungeordneten Bereichs hindeutet.

### Relaxation ins Gleichgewicht

Die im vorangegangenen Abschnitt dargelegten experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigen übereinstimmend, dass bei der abschreckenden Kondensation nur rudimentär geordnete Strukturen entstehen. Hieraus stellt sich die interessante Frage, inwieweit diese Filmstrukturen durch Zufuhr thermischer Energie in eine thermodynamisch stabilere Konfiguration überführt werden können. Wie sehen diese Strukturen aus und inwieweit entsprechen sie tatsächlich Gleichgewichtskonfigurationen?

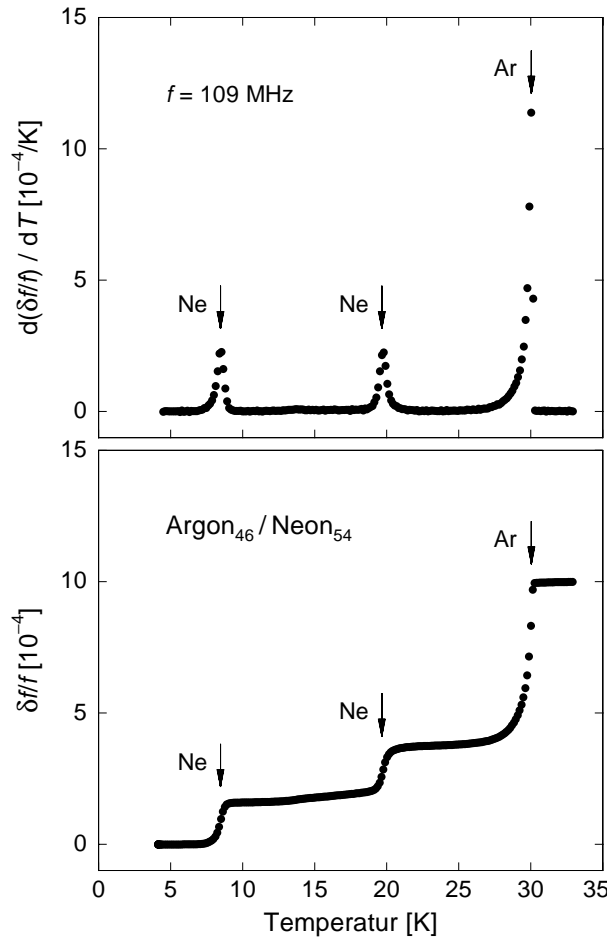
Führt man einem abschreckend kondensierten Film thermische Energie zu, spricht man von einem Temperprozess. Bei diesem Vorgang kommt es im Film durch thermische Aktivierung zu Umlagerungen der Atome und die Struktur kann in eine gleichgewichtsnähere Konfiguration relaxieren. Molekulardynamische Simulationen [Mül85] zeigen, dass im Film vorhandene Fehlstellen zusammenwachsen und bereits vorhandene Poren sich zu größeren verbinden. Abbildung 2.10 zeigt ein Simulationsergebnis für einen frisch präparierten Film und dessen Veränderung nach dem Tempern.



**Abb. 2.10:** Simulation der Filmstruktur eines abschreckend kondensierten einkomponentigen Films vor (links) und nach (rechts) dem Tempern [Mül85]. Die drei unteren Atomlagen bilden das Substrat.

Experimentell werden die Simulationsergebnisse durch Temperexperimente an reinen Edelgasfilmen gestützt. Mit akustischen Oberflächenwellen konnte eine Zunahme der Dichte sowie eine Versteifung des Films durch sukzessives Tempern nachgewiesen werden [Hei98, Hoh99, Mei01]. Das Temper- und Desorptionsverhalten von bei  $T_{\text{Kon}} = 4,2 \text{ K}$  kondensierten Ar/Xe-Mischungen wurde von Loistl *et al.* [Loi91] mit optischen Methoden sowie Messungen mit einem Schwingquarz bestimmt. Bis





**Abb. 2.11:** Frequenzänderung (unten) und deren Ableitung nach der Temperatur (oben) während der Desorption eines bei  $T_{\text{Kon}} = 1$  K präparierten Ar/Ne-Films mit etwa gleichen Anteilen beider Komponenten [Mei01].

zur Desorptionsschwelle des flüchtigeren Gases ergeben sich jedoch keine signifikanten Änderungen im Brechungsindex. Erhöht man beim Tempern die Temperatur des Substrats über die jeweilige Bindungsenergie der Atome, so können diese in die Gasphase desorbieren. Für mit verschiedenen Argonkonzentrationen präparierte Filme ergeben die Messungen von Loistl *et al.* Unterschiede in der Desorptionstemperatur von Argon. Je geringer der Argonanteil im Film ist, desto höher ist seine Desorptionstemperatur. Die Autoren lassen offen, ob es sich um einen Effekt wachsender Durchmischung und damit wachsender Ar-Xe-Bindungen handelt oder ob das Argon aufgrund der Größenverhältnisse nur verzögert durch die Xenonmatrix diffundieren kann.

Erste systematische Messungen bezüglich des Desorptionsverhaltens von kondensierten Ne/Ar-Mischungen wurden von Meier *et al.* [Mei01, Mei02, Wit00] durchgeführt. Die Änderung der Messfrequenz akustischer Oberflächenwellen ist in diesen Experimenten sensitiv auf die Massenbelegung des Sensors. Nach der Kondensation eines Gemischs aus etwa gleichen Anteilen von Neon und Argon bei einer Temperatur von 1 K ergibt sich bei der Desorption des Films ein erstaunlich komplexes Bild. Abbildung 2.11 zeigt den Verlauf der Frequenz beim Heizen des Substrats mit



konstanter Rate von 2K/h (unteres Bild) sowie die Ableitung nach der Temperatur (oberes Bild). Neben den zu erwartenden Desorptionsstufen bei 8 K (Desorptionstemperatur von reinem Neon) und 30 K (Desorptionstemperatur von reinem Argon) existiert ein weiterer Frequenzhub bei einer Temperatur von 20 K. Die unerwartete Stufe ist ebenfalls abdampfendem Neon zuzuordnen.

Um ein grundsätzlicheres Verständnis dieses Verhaltens zu gewinnen, wurde in einer systematischen Messreihe die Neonkonzentration bei konstanter Kondensationstemperatur von 1 K variiert. Das exemplarisch in Abbildung 2.11 angedeutete Verhalten lässt sich in einem weiten Konzentrationsbereich  $25\% < x_{\text{Ne}} < 92\%$  beobachten. Die Analyse der Stufenhöhen für das bis 20 K im Film verbleibende Neon ergibt für den Konzentrationsbereich  $40\% < x_{\text{Ne}} < 60\%$  ein nahezu konstantes Verhältnis von Argon- zu Neonanteil von 2 : 1. Dieses Ergebnis und die diskrete Desorptionstemperatur lassen darauf schließen, dass während des Temperns des Films Strukturen der stöchiometrischen Konfiguration  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  entstehen. Auch bei Messungen mit unterschiedlichen Kondensationstemperaturen wird eine starke Abhängigkeit des Desorptionsverhaltens beobachtet. Es gibt erste Hinweise auf die Ausbildung einer weiteren Desorptionsstufe bei 12 K. Rückschlüsse auf mögliche Konfigurationen in den Filmen lassen sich jedoch erst durch weitere Experimente ziehen.

Das Auftreten von Strukturen mit definiertem stöchiometrischem Verhältnis in Ne/Ar-Mischungen ist nach den vorangegangenen Kapiteln durchaus überraschend. Von theoretischer Seite ist aufgrund des Größenverhältnisses von  $\eta = 0,82$  Phasenseparation bevorzugt (siehe Abschnitt 2.3.1). In He/Ne-Gemischen findet man hingegen für  $\eta = 0,82$  die Ausbildung einer  $\text{AB}_2$ -Laves-Phase. Des Weiteren gibt es in  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Mischungen ( $\eta = 0,72$ ) stabile Strukturen der Form  $\text{A}_2\text{B}$  wie sie in obigen Ne/Ar-Mischungen möglicherweise vorliegen. Allerdings sind beide Experimente bei hohen Drücken und somit unter grundsätzlich anderen thermodynamischen Bedingungen ausgeführt worden. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass es sich sowohl bei den Hochdruckexperimenten als auch bei den theoretischen Vorhersagen immer um thermodynamische Gleichgewichtsprozesse handelt. Zumindest bei der Präparation der Ne/Ar-Filme liegt dagegen ein Nichtgleichgewichtsprozess vor. Offensichtlich zeigen abschreckend kondensierte Edelgasmischungen ein äußerst komplexes Verhalten, das auf viele äußere Parameter sensitiv ist. Insbesondere scheinen die Aufdampfbedingungen einen großen Einfluss auf das Auftreten bestimmter Filmkonfigurationen zu haben. Eine genaue Kenntnis der Präparationsparameter wie Kondensationstemperatur, Gastemperatur, Aufdampfrate, Aufdampfwinkel sowie Art und Komposition der Mischung ist für die Untersuchung der Dynamik in gleichgewichtsnähere Konfigurationen unerlässlich.

Edelgase und deren Mischungen stellen aufgrund ihres vergleichsweise einfachen Wechselwirkungsverhaltens ein Modellsystem für kondensierte Materie dar. Trotzdem scheinen noch viele Fragen ungeklärt: Wie sehen die nach abschreckender Kon-

densation durch Tempern bewirkten gleichgewichtsnäheren Zustände der Mischungen aus und welche Struktur verbirgt sich dahinter? Ist die Ausbildung von Übergitterstrukturen analog zu den in Hochdruckexperimenten gefundenen Phasen möglich? Welche Rolle spielen Größenverhältnis und Wechselwirkungsenergien der Mischungen? Welchen Einfluss haben die Phasendiagramme der Mischungen auf die Nichtgleichgewichtsprozesse? Inwieweit stimmen die Ergebnisse aus Nichtgleichgewichtsmessungen mit denen im Gleichgewicht überein?

Um den Antworten der aufgeworfenen Fragen näher zu kommen, wurde ein experimenteller Aufbau konzipiert, der eine gute Kenntnis der Präparationparameter gewährleistet. Als Untersuchungsmethode für die aus der Gasphase kondensierten Edelgasgemische dienen akustische Oberflächenwellen, auf die im nächsten Kapitel detaillierter eingegangen wird.

## 3. Messtechnik und Elektronik

Gegenstand dieses Kapitels ist der Darstellung des in der Arbeit verwendeten Messprinzips sowie dessen elektronischer Realisierung. Der erste Teil des Kapitels ist der Beschreibung von Oberflächenwellen innerhalb der elastischen Kontinuumstheorie gewidmet. Anschließend wird auf deren praktische Erzeugung und die im Experiment verwendeten Sensoren eingegangen. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden die elektronische Beschaltung der Bauteile und das zugrundeliegende Messprinzip besprochen.

### 3.1 Oberflächenwellen

#### 3.1.1 Bewegungsgleichungen

Die Ausbreitung von Schallwellen in Festkörpern kann mit Hilfe der elastischen Kontinuumstheorie beschrieben werden, bei der der Aufbau des Festkörpers aus Atomen unberücksichtigt bleibt. Die Grundlage zur Modellierung elastischer Wellen bilden die Verallgemeinerungen des zweiten Newtonschen sowie des Hookeschen Gesetzes. Die Auslenkungen eines infinitesimalen Volumenelements der Massendichte  $\rho$  aus seiner Ruhelage seien durch  $u_i$  entlang kartesischer Achsen  $x_i$  gegeben. Hiermit nehmen die Newtonschen Bewegungsgleichungen die Form

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (3.1)$$

an [Far78], wobei gemäß Einsteinscher Summenkonvention über doppelt auftretende Indizes summiert wird. Die  $T_{ij}$  bezeichnen die Komponenten des Spannungstensors und sind definiert als Kraftkomponente in  $i$ -Richtung, die an einer Einheitsfläche mit der Normalen in  $j$ -Richtung angreift. Für die im Festkörper auftretenden Deformationen stellt der Verzerrungstensor eine geeignete Größe dar:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.2)$$

Unter Voraussetzung des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes ist der Spannungstensor linear mit dem Verzerrungstensor verknüpft:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} \quad (3.3)$$

Die Proportionalitätsfaktoren  $c_{ijkl}$  sind hierbei die Einträge des Elastizitätstensors. Setzt man 3.3 in 3.1 ein, so erhält man die Bewegungsgleichungen

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (3.4)$$

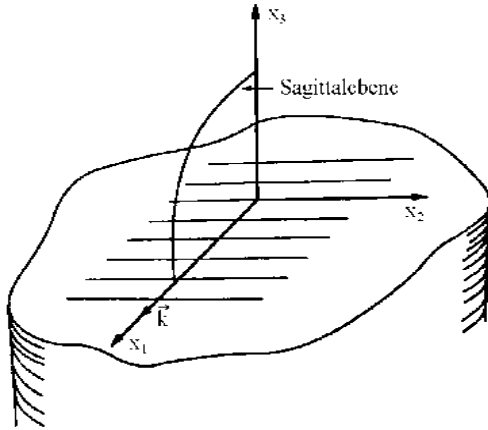
Für unendlich ausgedehnte Festkörper ergeben sich als Lösungen ebene Wellen

$$u_i = \alpha_i e^{ik_j(x_j - v_j t)} \quad , \quad (3.5)$$

deren Amplituden  $\alpha_i$  sich mit Phasengeschwindigkeiten  $v_j$  und Wellenvektoren  $k_j$  ausbreiten.

### 3.1.2 Rayleighwellen

An der Begrenzungsfläche eines endlichen Festkörpers können sich elastische Wellen ausbreiten, die nicht in das Volumen eindringen. Hierzu betrachtet man einen Festkörper, der sich in den Halbraum  $x_3 < 0$  erstreckt und der als Begrenzung eine freie Oberfläche in der  $x_1$ - $x_2$ -Ebene besitzt. Das Koordinatensystem wird so gewählt, dass sich die Welle in  $x_1$ -Richtung ausbreitet. Abbildung 3.1 skizziert die entsprechende Geometrie.



**Abb. 3.1:** Das verwendete Koordinatensystem mit Oberfläche in der  $x_1$ - $x_2$ -Ebene. Die angedeuteten Wellenfronten der Oberflächenwelle breiten sich in  $x_1$ -Richtung aus und sind in  $x_2$ -Richtung unendlich ausgedehnt. Die durch den Wellenvektor  $k$  ( $x_1$ -Richtung) und  $x_3$  aufgespannte Ebene wird als Sagittalebene bezeichnet [Far72].

Die Forderung nach Kräftefreiheit außerhalb des betrachteten Mediums lässt sich mathematisch als Randbedingung für Gleichung 3.4 formulieren:

$$T_{3j} = 0 \quad \text{für} \quad x_3 \geq 0 \quad . \quad (3.6)$$

Die Lösungen der Wellengleichungen sollen unabhängig von  $x_2$  sein und mit zunehmender Eindringtiefe in das Substrat abklingen. Linearkombinationen von Partialwellen der Form

$$u_i = \alpha_i e^{ik\beta x_3} e^{ik(x_1 - vt)} \quad \text{mit} \quad \text{Im}(\beta) < 0 \quad (3.7)$$

stellen somit einen geeigneten Lösungsansatz dar.

### Isotrope Festkörper

Durch Einsetzen des Ansatzes 3.7 in die Bewegungsgleichungen 3.4 erhält man ein Gleichungssystem für die  $\alpha_i$ , dessen Lösungen im Allgemeinen nur auf numerische

Weise bestimmt werden können. Für den Fall eines isotropen Festkörpers reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Komponenten des Elastizitätstensors auf zwei ( $c_{11}$  und  $c_{44}$ )<sup>1</sup> und die sagittalen Auslenkungen  $\alpha_1$  und  $\alpha_3$  separieren von den transversalen  $\alpha_2$ . Die für diesen Fall existierenden analytischen Ausdrücke sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} u_1 &= D(e^{k\beta_1 x_3} - A e^{k\beta_2 x_3}) e^{ik(x_1 - v_R t)} \\ u_2 &= 0 \\ u_3 &= \beta_1 D(e^{k\beta_1 x_3} - A^{-1} e^{k\beta_2 x_3}) e^{ik(x_1 - v_R t)} \end{aligned} \quad , \quad (3.8)$$

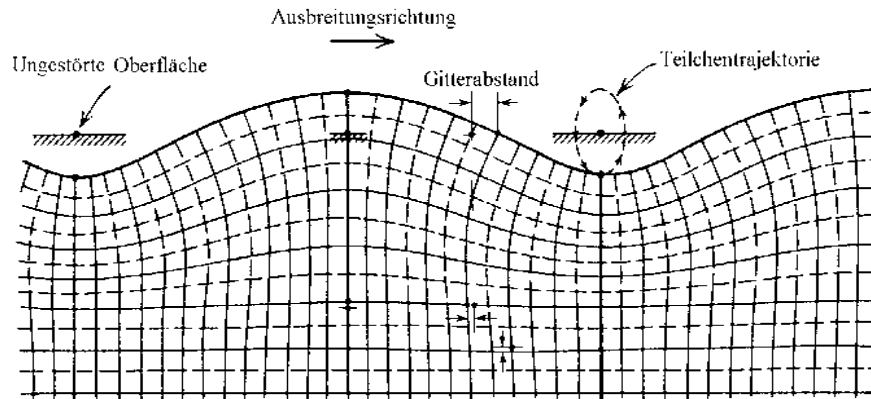
mit  $\beta_1 = \sqrt{1 - v_R^2/v_1^2}$ ,  $\beta_2 = \sqrt{1 - v_R^2/v_t^2}$  und  $A = \sqrt{\beta_1\beta_2}$ . Hierbei stehen

$$v_1 = \sqrt{c_{11}/\rho} \quad \text{und} \quad v_t = \sqrt{c_{44}/\rho} \quad (3.9)$$

für die longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit von Volumenwellen im Festkörper. Der Parameter  $D$  hängt von der Anregungsstärke ab und ist ein Maß für die Amplitude der Welle. Die in der Sagittalebene polarisierten Oberflächenwellen werden nach Lord Rayleigh, der die Existenz dieser Wellen mathematisch vorhersagte [Ray85], als Rayleighwellen bezeichnet. Ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_R$  läßt sich in einer impliziten Gleichung darstellen:

$$(\beta_2^2 + 1)^2 = 4\beta_1\beta_2 \quad . \quad (3.10)$$

Die Rayleighgeschwindigkeit  $v_R$  ist stets kleiner als die transversale Geschwindigkeit  $v_t$  im Festkörper (typischerweise um etwa 10 %). Daraus ergibt sich, dass Rayleighwellen an einer freien Oberfläche nicht an Volumenwellen ankoppeln können. Anhand der Gleichungen 3.8 sieht man, dass die Auslenkungen  $u_1$  und  $u_3$  um  $\pi/2$  pha-



**Abb. 3.2:** Schematisches Auslenkungsprofil einer Rayleighwelle in einem Schnitt entlang der Sagittalebene. Die Teilchenauslenkungen sind stark übertrieben dargestellt [Far78].

<sup>1</sup>Der Elastizitätstensor ist ein Tensor 4. Stufe mit 81 Einträgen. Symmetriebeziehungen reduzieren die Zahl der unabhängigen Elemente auf 21. Hier wird die verkürzte Schreibweise mit zwei Indizes einer  $6 \times 6$  Matrix verwendet. Für eine detaillierte Darstellung wird auf [Lan91] verwiesen.

senverschoben sind. Die Trajektorie des infinitesimalen Volumenelements beschreibt somit eine elliptische Bahn in der  $x_1$ - $x_3$ -Ebene um seine Gleichgewichtslage. Abbildung 3.2 zeigt schematisch das resultierende Verzerrungsprofil einer Rayleighwelle in einem Schnitt entlang der Sagittalebene.

Neben den Rayleighwellen gibt es für die Randbedingung 3.6 noch eine weitere Lösung der Bewegungsgleichungen 3.4, die sogenannten Scherwellen. Diese zeichnen sich durch rein transversale Auslenkungsamplituden in der  $x_1$ - $x_2$ -Ebene aus und besitzen im Gegensatz zu den Rayleighwellen eine unendliche Eindringtiefe. Durch das Aufbringen eines Films auf das Substrat können auch die Scherwellen fast vollständig an der Oberfläche lokalisiert werden, man spricht dann von Lovewellen.

### Anisotrope Festkörper

Auch im Falle anisotroper Festkörper existieren für die Randbedingung 3.6 Lösungen der Bewegungsgleichungen 3.4. Allerdings kann das resultierende gekoppelte Gleichungssystem in der Regel nicht mehr analytisch gelöst werden und es muss auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden. In Festkörpern mit ausgezeichneten Kristallrichtungen hängen die Phasengeschwindigkeit und die Auslenkungen von der Ausbreitungsrichtung der Welle ab. Die Richtung des Energieflusses ist somit nicht mehr notwendigerweise parallel zum Wellenvektor. Rein sagittal oder rein transversal polarisierte Moden mit gleicher Richtung von Energiefluss und Wellenausbreitung sind nur noch in bestimmten Kristallschnitten — den sogenannten Reinmodenrichtungen — zu finden. Für die Mehrzahl der technischen Anwendungen werden die Kristallschnitte so gewählt, dass die Ausbreitung einer Oberflächenwelle entlang einer Reinmodenrichtung erfolgt.

### Piezoelektrische Kristalle

In der experimentellen Praxis werden Oberflächenwellen meist auf piezoelektrischen Kristallen erzeugt. Mechanische Verzerrungen führen in diesen Materialien durch Ladungsverschiebungen zur Ausbildung von elektrischen Feldern, die wiederum auf die mechanischen Verzerrungen rückwirken. Bei der Betrachtung von piezoelektrischen Materialien geht in den Spannungstensor  $T_{ij}$  neben dem Verzerrungstensor  $S_{kl}$  auch das elektrische Feld  $E_k$  ein. Für den Fall einer linearen Kopplung von Spannungstensor und elektrischem Feld wird Gleichung 3.3 zu

$$T_{ij} = c_{ijkl}S_{kl} - e_{kij}E_k \quad (3.11)$$

modifiziert. Hierbei bezeichnet  $e_{ijk}$  den piezoelektrischen Tensor. Für die Komponenten der dielektrischen Verschiebung  $D_i$  erhält man somit

$$D_i = \epsilon_{ij}E_j + e_{ijk}S_{jk} \quad , \quad (3.12)$$

wobei  $\epsilon_{ij}$  den dielektrischen Tensor darstellt. Das beim piezoelektrischen Effekt entstehende elektrische Feld ist über die mechanischen Verzerrungen an die Schallwelle gekoppelt. Diese breitet sich mit Schallgeschwindigkeit aus, die um viele Größenordnungen kleiner als die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist, mit der die elektromagnetische Welle propagiert. Aus diesem Grund kann das elektrische Feld in guter quasistatischer Näherung als Gradient eines skalaren Potentials  $\Phi$  dargestellt werden:

$$E_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \quad . \quad (3.13)$$

Aus der Forderung nach Ladungsfreiheit  $\partial D_i / \partial x_i = 0$  ergeben sich die elektroakustischen Bewegungsgleichungen

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} - e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \quad (3.14)$$

und

$$e_{ijk} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_k} - \epsilon_{ij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} = 0 \quad . \quad (3.15)$$

Diese gekoppelten Differenzialgleichungen sind nur noch auf numerische Weise lösbar, da die Phasengeschwindigkeit jetzt nicht mehr nur von den elastischen, sondern auch von den dielektrischen und piezoelektrischen Konstanten abhängt. Allerdings kann für isotrope Festkörper der Einfluss des Piezoeffekts über einen modifizierten, effektiven Elastizitätstensor  $c'_{ijkl}$  berücksichtigt werden:

$$c'_{ijkl} = c_{ijkl}(1 + K^2_{ijkl}) \quad . \quad (3.16)$$

Die Konstanten  $K_{ijkl}$  geben hierbei die Stärke des Piezoeffekts an und führen aufgrund der zusätzlichen Versteifung des Materials immer zu einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit. Für Volumenwellen ergibt sich eine Vergrößerung um  $K^2/2$ , wobei  $K^2$  aus analytischen Termen der Form  $e^2/\epsilon c$  berechnet werden kann [Far78]. Für Oberflächenwellen lassen sich hingegen aufgrund der Inhomogenität der Welle in  $x_3$ -Richtung keine expliziten Ausdrücke formulieren. Als einfache Möglichkeit zur quantitativen Erfassung des elektromagnetischen Kopplungsfaktors  $K^2$  nutzt man einen empirischen Ausdruck der Form:

$$\frac{K^2}{2} = \frac{v_f - v_k}{v_f} \quad . \quad (3.17)$$

Hierbei sind  $v_f$  und  $v_k$  die Schallgeschwindigkeiten einer freien bzw. einer elektrisch kurzgeschlossenen Oberfläche, bei der der Piezoeffekt nicht existent ist. Die Werte von  $K^2$  liegen allerdings nur im Bereich weniger Prozent, so dass der Piezoeffekt als kleine Störung angesehen werden kann. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwellen wird im Wesentlichen somit von den elastischen Eigenschaften des Substrats bestimmt.

### 3.1.3 Einfluss eines dünnen Films

Wie in Abbildung 3.2 angedeutet, ist die Eindringtiefe von Rayleighwellen in das Substrat sehr gering. Diese Eigenschaft macht den Wellentyp zu einem empfindlichen Sensor für Änderungen an der Substratoberfläche.

Eine Belegung der Substratoberfläche mit einem dünnen festen Film ändert das Ausbreitungsverhalten der Rayleighwellen. Neben einem zusätzlichen Dämpfungsbeitrag tritt vor allem Dispersion auf, d.h. die Rayleighgeschwindigkeit wird von der gewählten Messfrequenz abhängig. Je höher die Frequenz, desto stärker ist die Welle innerhalb des Films lokalisiert. Als Randbedingungen werden jetzt die Kräftefreiheit an der Filmoberfläche bei  $x_3 = h$  ( $h$  bezeichnet die Filmhöhe) sowie die Stetigkeit von  $u_i$  und  $T_{3i}$  an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film gefordert. Solange der Film dünn im Vergleich zur Wellenlänge der Rayleighwelle ist ( $kh \ll 1$ ), kann die Änderung der Schallgeschwindigkeit in einem störungstheoretischen Ansatz berücksichtigt werden. Ein isotropes Filmmaterial wird über seine Dichte  $\hat{\rho}$  sowie die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit  $\hat{v}_l$  bzw.  $\hat{v}_t$  charakterisiert. Mit den Auslenkungskomponenten der ungestörten Welle  $u_i$  läßt sich die Änderung der Rayleighgeschwindigkeit damit in erster Näherung beschreiben als [Aul90]:

$$\frac{\delta v_R}{v_R} = \frac{\omega k h \hat{\rho}}{4W} \left[ 4\hat{v}_t^2 \left( 1 - \frac{\hat{v}_t^2}{\hat{v}_l^2} \right) u_1^2 - v_R^2 (u_1^2 + u_3^2) \right] . \quad (3.18)$$

Hierbei ist  $W$  der Energiefluss der ungestörten Welle pro Einheitslänge senkrecht zur Sagittalebene und  $\omega = 2\pi f$  die entsprechende Messfrequenz. Die in der eckigen Klammer von Gleichung 3.18 stehenden Summanden sind in ihrer Wirkung gegenläufig. Im ersten Summanden spiegelt sich die Elastizität des Filmmaterials wider ( $\hat{\rho}\hat{v}_t^2$  ist der Schermodul), im zweiten die mit der Beschichtung einhergehende Massenbelegung des Substrats. Das Vorzeichen der Summe hängt im Wesentlichen vom Verhältnis der transversalen Schallgeschwindigkeit des Filmmaterials  $\hat{v}_t$  und der Rayleighgeschwindigkeit  $v_R$  des unbelegten Substrats ab. Für die in dieser Arbeit untersuchten „weichen“ Adsorbate ( $\hat{v}_t < v_R$ ) ist der Effekt der Massenbelegung maßgeblich, der Einfluss der elastischen Konstanten hingegen liefert nur eine Korrektur von wenigen Prozent. Die Schallgeschwindigkeit sinkt also bei der Belegung des Substrats mit einem Film, während sie bei einem Verlust an Filmmaterial ansteigt.

Die Werte für  $\omega u_i^2/W$  sind für viele Kristallschnitte und Ausbreitungsrichtungen tabelliert [Aul90]. Durch Einsetzen numerischer Werte für die verwendeten LiNbO<sub>3</sub>-Substrate im YZ-Schnitt (siehe Abschnitt 3.1.5) und Auflösen von Gleichung 3.18 nach der Filmdicke  $h$  ergibt sich:

$$h = \frac{\delta v_R}{v_R^2} \left\{ B\hat{\rho} \left[ 1 - 1,26 \frac{\hat{v}_t^2}{v_R^2} \left( 1 - \frac{\hat{v}_t^2}{\hat{v}_l^2} \right) \right] \right\}^{-1} . \quad (3.19)$$

Hierbei wurde die Beziehung 3.24 ausgenutzt (vergleiche Abschnitt 3.2). Die numerischen Werte für die in Gleichung 3.19 auftretenden substratspezifischen Konstanten



Substanz	$\hat{\rho}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\hat{v}_l$ [10 <sup>3</sup> m/s]	$\hat{v}_t$ [10 <sup>3</sup> m/s]	Elast/Masse [%]
H <sub>2</sub>	87	2,10	1,10	8,80
D <sub>2</sub>	201	1,90	1,00	7,25
Ne	1500	1,15	0,66	2,93
Ar	1770	1,68	0,92	5,94
Kr	3100	1,41	0,78	4,24
Xe	3800	1,32	0,73	3,71

**Tab. 3.1:** Dichte  $\hat{\rho}$ , longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit  $\hat{v}_l$  bzw.  $\hat{v}_t$  von Bulkmaterial der reinen Filmkomponenten, jeweils bei 4 K [Kor77]. Die Spalte Elast/Masse beschreibt den Einfluss der elastischen Konstanten auf die Frequenzänderung im Verhältnis zum Effekt durch die Massenbelegung (berechnet nach Gleichung 3.19 [Aul90]).

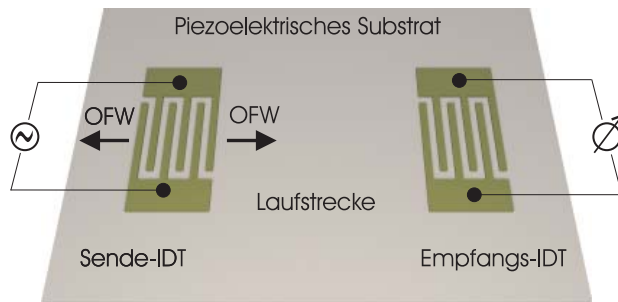
sind  $B = 5,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s/kg}$  und die für tiefe Temperaturen geltende Rayleighgeschwindigkeit  $v_R = 3544 \text{ m/s}$ .

Tabelle 3.1 listet für die untersuchten Edelgase und Wasserstoffisotope die experimentell bestimmten Parameter  $\hat{\rho}$ ,  $\hat{v}_l$  und  $\hat{v}_t$  auf [Kor77, Sil80]. In der mit Elast/Masse gekennzeichneten Spalte wird über Formel 3.19 der Einfluss der elastischen Größen reiner Filme im Verhältnis zu deren Masseterm bestimmt. Die Werte sind sicherlich als Abschätzung zu verstehen, da die absoluten Schallgeschwindigkeiten mit einem nicht zu vernachlässigenden Fehler behaftet sind und mögliche Anisotropieeffekte in den Filmen nicht berücksichtigt werden. Allerdings verdeutlichen die Angaben in Spalte Elast/Masse, dass der Einfluss der elastischen Konstanten auf die Frequenzänderung nur eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu den Änderungen durch die Massenbelegung des Substrats spielt. Effekte bei Aufdampf- und Desorptionsprozessen, die mit Masseänderungen einhergehen, sind somit groß im Vergleich zu Tempereffekten, bei denen sich lediglich die elastischen Konstanten des Films ändern. Auch wenn für binäre Mischungen der verwendeten Substanzen keine experimentellen Werte von  $\hat{\rho}$ ,  $\hat{v}_l$  und  $\hat{v}_t$  zur Verfügung stehen, ist zu erwarten, dass gemischte Filme ein ähnliches Verhalten zeigen.

#### 3.1.4 Erzeugung von Oberflächenwellen

Die Erzeugung von Oberflächenwellen kann mit verschiedenen Verfahren geschehen. Neben Laserpulsmethoden in der Materialprüfung kommen in anderen Anwendungsbereichen — hauptsächlich aus praktischen Gründen — piezoelektrische Materialien zum Einsatz, wie z.B. in der Gas- und Flüssigkeitssensorik [Wag02], als Frequenzfilter in Handys oder anderen kabellosen Kommunikationssystemen. Auch im Rahmen dieser Arbeit werden die Rayleighwellen mit piezoelektrischen Substraten erzeugt. In einem mehrstufigen lithografischen Verfahren werden auf diese metallische Elek-

trodenstrukturen aufgebracht. Man bezeichnet die Elektroden auch als Interdigitalwandler (engl. inter-digital transducer oder abkürzend IDT). Die geometrische Form der IDTs besteht in ihrer einfachsten Realisierung aus zwei ineinandergreifenden Metallkämmen. Die einzelnen Kämmen sind hierbei durch die Anzahl der Finger  $N$  charakterisiert, die in einem Abstand  $a$  parallel zueinander angeordnet sind. An einem Ende sind die parallelen Bahnen miteinander verbunden. Die Metallstrukturen werden mit Bonddrähten elektrisch kontaktiert. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Aufbau eines Oberflächenwellenbauelements.

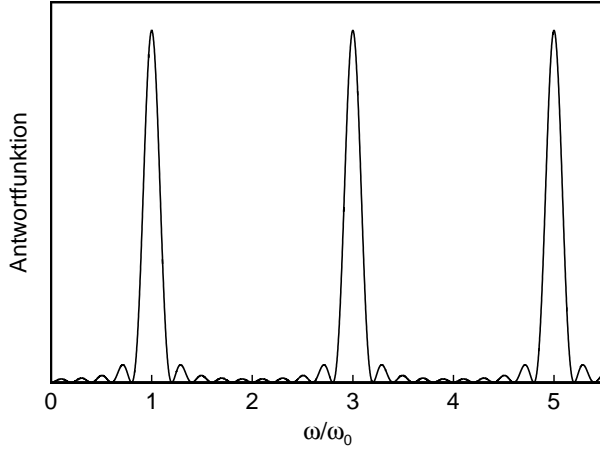


**Abb. 3.3:** Prinzipskizze eines Oberflächenwellenbauelements mit angelegter äußerer Beschaltung.

Die Anregung einer akustischen Oberflächenwelle geschieht über das Anlegen einer hochfrequenten elektrischen Wechselspannung an den beiden Elektroden eines IDTs. Benachbarte Finger liegen hierdurch auf unterschiedlichem Potenzial, was die Ausbildung eines elektrischen Felds zur Folge hat. Über den inversen piezoelektrischen Effekt wird die Wechselspannung in eine räumlich und zeitlich periodische Deformation der Substratoberfläche umgewandelt. Von den einzelnen Fingerpaaren des IDTs breiten sich Elementarwellen mit der Rayleighgeschwindigkeit  $v_R$  des Substrats aus. Bei vorgegebenem Fingerabstand  $a$  ist die Abstrahlcharakteristik frequenzabhängig, da die Elementarwellen nur für  $a = \lambda/2 = v_R/2f$  und entsprechend höhere Harmonische konstruktiv interferieren.

Nach Durchlaufen einer bestimmten Strecke wird die mechanische Deformationswelle mit einer weiteren Fingerstruktur über den direkten Piezoeffekt in eine elektrische Wechselspannung zurückverwandelt. Eine geeignete Elektronik kann das detektierte Signal weiterverarbeiten.

Mit mikrolithografischen Standardtechniken lassen sich Strukturen erzeugen, die die Anregung von Rayleighwellen in einem typischen Bereich von 100 MHz bis einige GHz ermöglicht. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass außer der Grundmode im Allgemeinen noch höhere Moden angeregt werden können, was den zugänglichen Frequenzbereich erweitert. Um das frequenzabhängige Abstrahl- oder Filterverhalten eines vorgegebenen Transducerdesigns theoretisch zu beschreiben, wird dessen Antwortfunktion bestimmt. Die Antwortfunktion ergibt sich als Produkt aus der Übertragungsfunktion eines einzelnen Fingerpaares (Elementfaktor  $E(\omega)$ ) und der Gruppierung aller  $N$  Fingerpaare (Feldfaktor  $F(\omega)$ ) [Mil77]. Zur Berechnung der einzelnen Faktoren müssen Ladungs- und Feldverteilung an den Elektroden bekannt



**Abb. 3.4:** Produkt aus Element- und Feldfaktor nach dem  $\delta$ -Funktionsmodell für einen IDT mit vier Fingerpaaren.

sein. Eine Methode zur Modellierung besteht in der Verwendung des sogenannten Deltafunktionsmodells. Dieses stellt in einer idealisierten Weise die Ladungsverteilung auf einem Metallfinger durch eine Deltafunktion in der Fingermitte dar. Die Ausgangspunkte der akustischen Wellen befinden sich jeweils in der Mitte zwischen zwei Fingern unterschiedlicher Polarität. Die Überlagerung aller Partialwellen ergibt die resultierende Oberflächenwelle. Für eine Grundfrequenz von  $\omega_0 = \pi v/a$  berechnet man für den Betrag von Element- und Feldfaktor eines Interdigitalwandlers:

$$|E(\omega)| \propto \left| \sin \left( \frac{\pi\omega}{2\omega_0} \right) \right| \quad (3.20)$$

und

$$|F(\omega)| \propto \left| \frac{\sin \left( \frac{(N+1)\pi\omega}{\omega_0} \right)}{\sin \left( \frac{\pi\omega}{\omega_0} \right)} \right|. \quad (3.21)$$

Das Produkt der beiden Faktoren  $|E(\omega) \cdot F(\omega)|$  für einen IDT mit vier Fingerpaaren ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Während für geradzahlige Vielfache der Grundfrequenz  $\omega_0$  kein Durchlass möglich ist, hat die Antwortfunktion für alle ungeradzahligen Moden ein Maximum — diese Frequenzen sollten somit anregbar sein. Der resultierende Frequenzgang eines Oberflächenwellenbauteils aus zwei identischen Send- und Empfangsschallwandlern ergibt sich aus den in Gleichung 3.20 und 3.21 angegebenen Faktoren durch Quadrieren.

Die Auswirkungen der tatsächlich vorhandenen Elektrodengeometrie bleiben im Deltafunktionsmodell unberücksichtigt. Durch die Metallisierung eines Teils des Substrats beim Aufbringen der Schallwandler wird der Piezoeffekt elektrisch kurzgeschlossen. Dies führt nach den Gleichungen 3.16 und 3.17 zu einer Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_R$  der Rayleighwelle sowie zu einer Reduktion der Mittenfrequenz. Außerdem bewirkt der Masseneffekt der metallischen Kämmen nach Gleichung 3.18 eine zusätzliche Absenkung von  $v_R$ . Trotz seiner vereinfachenden

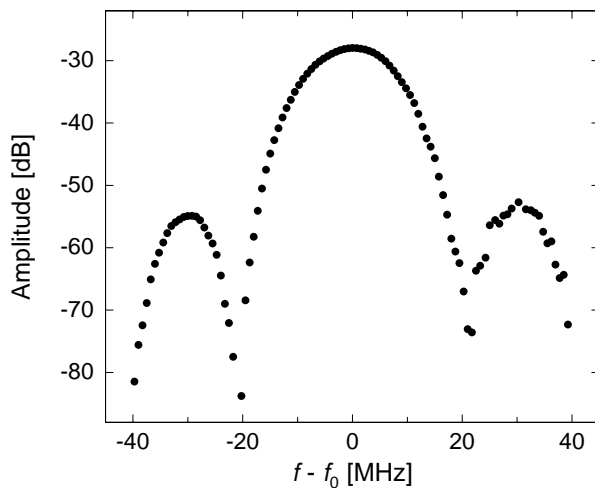
Annahmen beschreibt der oben diskutierte Ansatz die wichtigsten Parameter eines Interdigitalwandlers wie Mittenfrequenz und Bandbreite hinreichend gut.

Beim Design eines Oberflächenwellenbauteils für bestimmte experimentellen Anforderungen sind mehrere Faktoren zu berücksichtigen. Die periodisch angeordneten Metallfinger eines IDT stellen aufgrund der unterschiedlichen akustischen Impedanzen des metallisierten und des freien Bereichs des Substrats mechanische Unstetigkeitsstellen dar. Dies führt zu Reflexionen der akustischen Welle an jedem einzelnen IDT-Finger. Die gesamte IDT-Struktur wirkt somit wie ein Reflexionsgitter. Die störenden Auswirkungen von Reflexionen können durch die Wahl geeigneter IDT-Geometrien jedoch minimiert verwendet. Ein häufig benutztes Design sind sogenannte Splitfinger-Interdigitalwandler [Wil77]. Hierbei liegen benachbarte Finger auf gleichem elektrischen Potenzial. Dies führt dazu, dass die Periode der mechanischen Reflexionszentren nicht mehr mit der Periode der Quellen der akustischen Partialwellen übereinstimmt. Konstruktive Interferenz der reflektierten Wellen findet daher nur bei Frequenzen statt, die nicht mit den akustischen Moden der Schallwandler übereinstimmen.

Für den Einsatz eines Bauteils in der Praxis ist eine möglichst geringe Einfügdämpfung des hochfrequenten elektrischen Signals vorteilhaft. Hierzu muss die Impedanz des Sensors möglichst gut an den durch die äußere Beschaltung vorgegebenen elektromagnetischen Wellenwiderstand von  $50\ \Omega$  angepasst werden, da ansonsten aufgrund von Impedanzsprüngen ein Teil des Signals zurück zur Quelle reflektiert wird. Die Impedanz eines Interdigitalwandlers setzt sich zusammen aus dem ohmschen Widerstand der Metallfinger und der Kapazität der ineinandergreifenden Kammstrukturen. Experimentelle Forderungen nach der Größe der Bandbreite sowie nach einem bestimmten Material legen die Anzahl der Fingerpaare und das verwendete Elektrodenmaterial fest. Die Optimierung der Impedanz erfolgt letztlich über die Variation des Fingerüberlapps. Allerdings muss auch hier berücksichtigt werden, dass eine optimale Anpassung nur für eine Frequenz möglich ist. Soll ein Bauteil mit mehreren Frequenzen betrieben werden, sind Kompromisslösungen notwendig.

### 3.1.5 Die verwendeten Bauteile

Bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Oberflächenwellenbauteile eingesetzt. Die Bauteile entstammen beide einer Produktionsserie, die im Rahmen einer früheren Doktorarbeit [Mei01] am Institut durchgeführt wurde. Als Substratmaterial wurde YZ-Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) verwendet. Der erste Buchstabe Y kennzeichnet hierbei den Kristallschnitt, d.h. die wellenführende Oberfläche liegt normal zur kristallographischen Y-Achse in der xz-Ebene. Die Ausbreitung von Rayleighwellen erfolgt in der mit dem zweiten Buchstaben Z gekennzeichneten Richtung. Aufgrund seines vergleichsweise hohen elektromagnetischen Kopplungs-



**Abb. 3.5:** Mit einem Netzwerkanalysator gemessene Durchlasskurve der Grundmode eines der verwendeten Bauteile. Die Frequenzachse ist auf  $f_0 = 108$  MHz normiert.

faktors  $K^2$  von etwa 4,5 % (vergleiche hierzu Abschnitt 3.1.2) ist  $\text{LiNbO}_3$  eines der gebräuchlichsten piezoelektrischen Materialien zur Erzeugung von Oberflächenwellen.

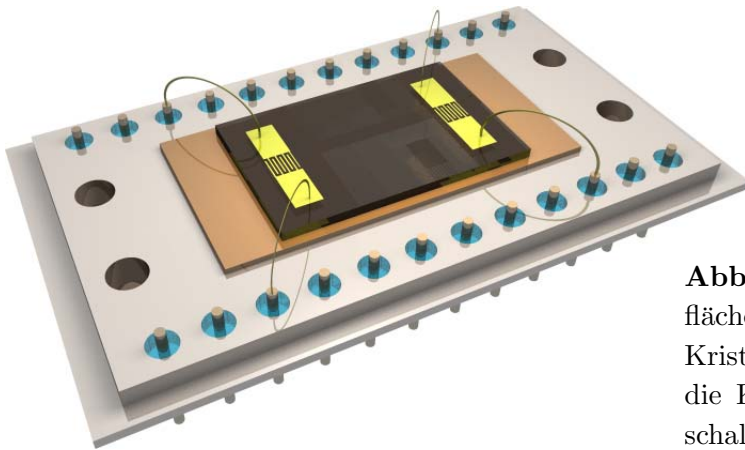
Da die Bauteile aus der selben Produktionsreihe stammen, ist das prinzipielle Design gleich. Sende- und Empfangsinterdigitalwandler bestehen aus je elf Vierfachfingerpaaren. Die Anordnung gewährleistet, dass neben der Grundmode auch die dritte, fünfte und siebte Harmonische angeregt und detektiert werden können. Die Schallwandler bestehen aus Gold, da dieses bei tiefen Temperaturen keinen supraleitenden Phasenübergang aufweist. Aus [Cla94] ist bekannt, dass ein solcher Phasenübergang den unerwünschten Nebeneffekt von Sprüngen in den Messgrößen hat.

Für die Grundmode bei 108 MHz ist die frequenzabhängige Durchlasskurve eines der Bauteile in Abbildung 3.5 gezeigt. Der Oberflächenwellensensor wurde hierzu bei Raumtemperatur direkt an einen Netzwerkanalysator angeschlossen, der mit einer Leistung von 0 dBm anregt. Aufgetragen ist die Amplitude des ausgekoppelten Signals gegenüber der Mittenfrequenz der Grundmode. Die gemessene Kurve ist weitgehend symmetrisch aufgebaut, was auf eine wohldefinierte Geometrie der Schallwandler schließen lässt. Für die Grundmode ergibt sich eine Einfügungsdämpfung des Bauteils von etwa 28 dB. Die Dämpfungswerte der Seitenbanden weisen etwa die

Substrat	$\text{LiNbO}_3$
Vierfachfingerpaare	11
Frequenzen	108, 321, 525, 730 MHz
Einfügungsdämpfungen	28, 33, 42, 36 dB
Fingerbreite	$1,6 \mu\text{m}$
Fingerabstand	$2,4 \mu\text{m}$
Fingermaterial	Gold
Laufstrecke	1 cm

**Tab. 3.2:** Spezifikation eines der verwendeten Oberflächenwellenbauteile. Die angegebenen Frequenzwerte sind bei Raumtemperatur bestimmt.

doppelte dB-Zahl auf. Auch für die höheren Harmonischen wurden auf diese Weise die Einfügungsdämpfungen und Mittenfrequenzen bestimmt. Die charakteristischen Parameter für eines der Bauteile sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Einfügungsdämpfungen des zweiten Bauteils unterscheiden sich hiervon um wenige dB. Wie aus der Tabelle 3.2 ersichtlich ist, sind die unterschiedlichen Moden ähnlich gut detektierbar. Insbesondere für die Untersuchung frequenzabhängiger Phänomene ist der Betrieb des Bauteils bei höheren Harmonischen vorteilhaft. Das Bauteildesign stellt somit eine ausgewogene Kompromisslösung für die Detektion von vier verschiedenen Messfrequenzen dar.

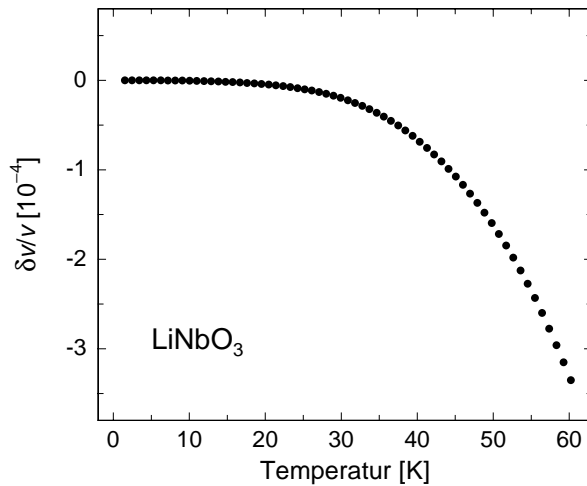


**Abb. 3.6:** Darstellung eines Oberflächenwellenbauteils. Der  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall ist auf einen Sockel montiert, die Kontaktierung zur äußeren Beschaltung erfolgt über Bonddrähte.

Abbildung 3.6 zeigt ein Oberflächenwellenbauteil, das auf einen Sockel montiert wurde. Die Interdigitalwandler werden über ultraschallgeschweißte Golddrähte kontaktiert. Die elektrische Verkabelung des Sockels selbst erfolgt auf der Unterseite des Halters über Steckverbindungen.

### Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von $\text{LiNbO}_3$

Die Schallgeschwindigkeit des Substratmaterials  $\text{LiNbO}_3$  zeigt für den experimentell relevanten Temperaturbereich eine nicht zu vernachlässigende Temperaturabhängigkeit. Abbildung 3.7 stellt den Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung als Funktion der Temperatur unterhalb von 60 K dar. Die Daten wurden mit der Grundmode bei 109 MHz aufgenommen. Da bei einer freien Oberfläche keine Dispersion auftritt, zeigt die Schallgeschwindigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit auch für die anregbaren Obermoden den gleichen Temperaturgang. Die relativ großen Änderungen der Rayleighgeschwindigkeit im Bereich  $T > 30$  K sind vergleichbar mit den im Experiment auftretenden Effekten. Dieser Beitrag des Substratmaterials zum Messsignal muss von den Rohdaten abgezogen werden, um ausschließlich die durch die Filme verursachten Änderungen zu erhalten. Für alle in den nachfolgenden Kapiteln gezeigten Datensätze ist dieser „Untergrund“ bereits abgezogen.



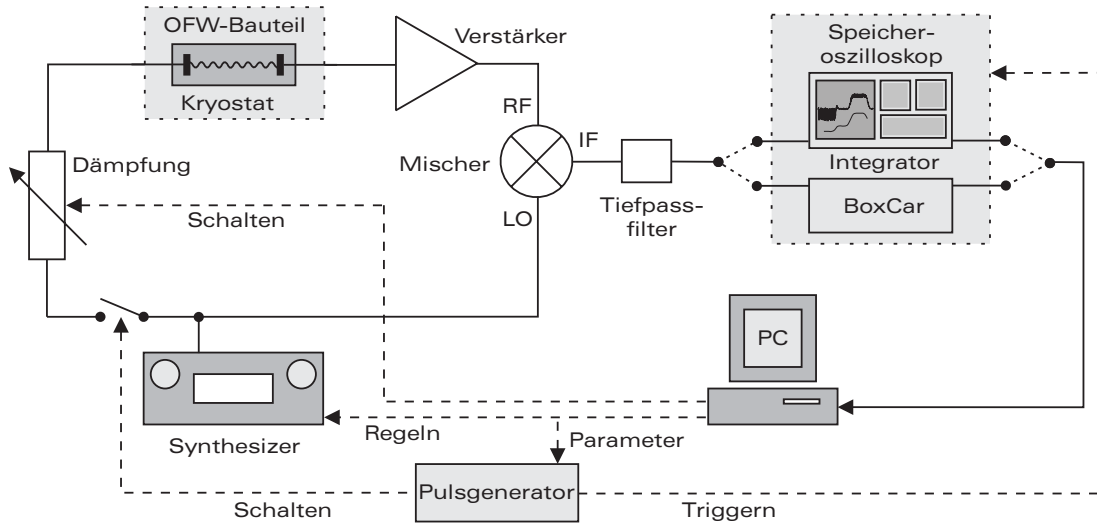
**Abb. 3.7:** Relative Schallgeschwindigkeitsänderung der Rayleighwelle in LiNbO<sub>3</sub> als Funktion der Temperatur, gemessen mit der Grundmode bei 109 MHz.

## 3.2 Elektronik und Messverfahren

Die für Oberflächenwellen relevanten Messgrößen relative Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung wurden mit einer gepulsten Anregungs- sowie phasensensitiven Detektionstechnik bestimmt. Die hierzu notwendigen elektronischen Komponenten und das zugehörige Messprinzip werden in diesem Abschnitt beschrieben.

Zur Bestimmung der Messgrößen wurden zwei separate elektronische Aufbauten eingesetzt, so dass unabhängig voneinander Messungen an zwei Bauteilen (in unterschiedlichen Kryostaten) durchgeführt werden konnten. Die einzelnen elektronischen Komponenten der verschiedenen Aufbauten sind im Anhang aufgeführt und spezifiziert. Da die Elektroniken dem gleichen Messprinzip folgen, sind sie zusammen in einem schematischen Blockschaltbild in Abbildung 3.8 dargestellt. Ein Frequenzgenerator liefert ein kontinuierliches Signal im maßgeblichen Frequenzbereich von 100-750 MHz (siehe Abschnitt 3.1.5). Das Ausgangssignal wird geteilt und die eine Hälfte auf den LO-Eingang (local oscillator) eines Mischers gegeben. Aus der anderen Hälfte schneidet ein für hochfrequente Signale geeigneter Schalter Pulse von etwa 1,7  $\mu$ s Dauer aus. Der Hochfrequenzschalter wird hierbei von einem Pulsgenerator getaktet, dessen Rate prinzipiell variabel ist, aber für die meisten Messungen bei 1 kHz festliegt. Bevor die hochfrequenten Pulse in das Bauteil eingekoppelt werden, muss der Signalpegel auf die frequenzabhängige Einfügungsdämpfung des Bauteils angepasst werden. Hierzu wird die vom Synthesizer erzeugte konstante Signalamplitude mit einem variablen Dämpfungsglied entsprechend gedämpft. Der über das Bauteil laufende Oberflächenwellenpuls erzeugt am Empfangs-IDT ein elektrisches Signal, das verstärkt und auf den RF-Eingang (radio frequency) des Mischers geleitet wird. Am Mischerausgang IF (intermediate frequency) kann aufgrund der Übereinstimmung der Frequenzen der beiden Eingangssignale ein Gleichspannungssignal abgegriffen werden. Dieses ist — für die Dauer eines Pulses — sowohl zu den Amplituden als auch zum Kosinus der Phasendifferenz der Eingangssignale proportional.





**Abb. 3.8:** Blockschaltbild der verwendeten Elektronik. Eine ausführliche Erklärung der einzelnen Elemente sowie der Funktionsweise erfolgt im Text.

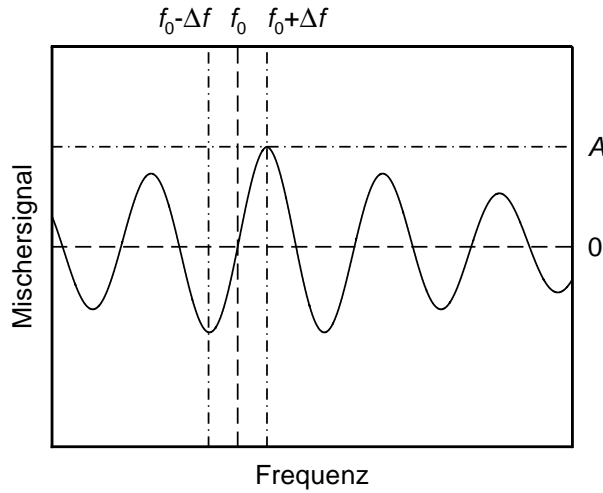
Nach einer zusätzlichen Tiefpassfilterung wird das Signal auf einen Integrator gegeben. Hierzu stehen ein BoxCar-Integrator oder ein digitales Speicheroszilloskop zur Verfügung. Auf den durch die Rayleighwellen generierten Puls wird ein Zeitfenster gesetzt, innerhalb dessen die Signalamplitude aufintegriert wird. Nach einer Mittelung über mehrere Pulse liest ein Rechner die Werte zur Weiterverarbeitung ein. Mit dem Rechner können die Einstellungen aller Parameter der elektronischen Komponenten — mit Ausnahme des BoxCar-Integrators —, die während einer Messung verändert werden sollen, angesteuert werden. Insbesondere gewährleistet der Rechner die Nachführung der Frequenzen im phasensensitiven Rückkoppelkreis, dessen Funktionsweise im Folgenden behandelt wird.

In Abbildung 3.9 ist das Ausgangssignal des Mixers in Abhängigkeit der Frequenz  $f$  schematisch aufgetragen. Das Gleichspannungssignal variiert mit dem Kosinus der Phasendifferenz der beiden Eingangssignale. Das Maximum in der Einhüllenden der Amplitude ergibt sich dabei aus der Modulation des Signals mit der Durchlasskurve des Bauteils. Ist  $\tau_{Of}$  die Laufzeit der Oberflächenwelle und  $\varphi_{El}$  eine zusätzliche Phase, die durch die äußere elektronische Beschaltung bestimmt ist, dann ergibt sich die gemessene Phasendifferenz zu:

$$\varphi = 2\pi f \tau_{Of} + \varphi_{El} \quad . \quad (3.22)$$

Die Frequenzmessung erfolgt nun immer an der Stelle  $f_0$ , bei der  $\cos \varphi = 0$  gilt. Das Nachführen der Anregungsfrequenz über die rechnergestützte Regelschleife hält die Phasendifferenz möglichst nahe bei null. Man nutzt dabei den Nulldurchgang in der Nähe des Amplitudenmaximums (siehe Abbildung 3.9). Dieser Nulldurchgang ist anderen konstanten Werten des Mischersignals vorzuziehen, da die Änderung des Kosinus an dieser Stelle am größten ist und die Empfindlichkeit der Regelung maximal





**Abb. 3.9:** Prinzipielle Darstellung des Ausgangssignals des Mischers in Abhängigkeit von der Frequenz. Die wesentlichen Messgrößen zur Bestimmung von Amplitude und Frequenz sind im Bild mit eingezeichnet.

wird. Außerdem haben reine Amplitudenänderungen, mit denen das Mischersignal ebenfalls skaliert, keine Auswirkung auf die Frequenzänderung.

Während der Messung kann  $\varphi_{\text{El}}$  in erster Näherung als unveränderlich angenommen werden. Unter Vernachlässigung thermischer Expansion ist die Länge der Laufstrecke  $l_{\text{Of}}$  der Oberflächenwelle ebenfalls als konstant anzusehen. In die gemessene Phasendifferenz geht als variabler Parameter die Laufzeit  $\tau_{\text{Of}}$  und somit die Schallgeschwindigkeit der Rayleighwelle  $v_{\text{R}} = l_{\text{Of}}/\tau_{\text{Of}}$  ein. Die Forderung nach einer konstanten Gesamtphasendifferenz ergibt:

$$d\varphi = 2\pi l_{\text{Of}} \frac{df}{v_{\text{R}}} - 2\pi l_{\text{Of}} f \frac{dv_{\text{R}}}{v_{\text{R}}^2} = 0 \quad (3.23)$$

und hiermit

$$\frac{df}{f} = \frac{dv_{\text{R}}}{v_{\text{R}}} \quad (3.24)$$

Relative Schallgeschwindigkeitsänderungen spiegeln sich somit direkt in relativen Frequenzänderungen wider.

Die Amplitudenmessung ist ebenfalls in Abbildung 3.9 skizziert. Hierzu wird die Frequenz am Synthesizer auf  $f_0 + \Delta f$  gesetzt, so dass die Forderung  $\cos \varphi = 1$  erfüllt ist und die Amplitude ihren maximalen Wert annimmt. Der Frequenzhub  $\Delta f$  folgt aus

$$\Delta f = \frac{1}{4} \frac{f_0}{n_{\lambda}} = \frac{1}{4\tau_{\text{Of}}} \quad (3.25)$$

wobei  $n_{\lambda} = l_{\text{Of}}/\lambda$  die Anzahl der Wellenlängen zwischen Sende- und Empfangstransducer bezeichnet. Unter der Voraussetzung schwacher Dispersion der Schallwelle ist  $\Delta f$  nahezu frequenzunabhängig und liegt bei den verwendeten Bauteilen bei etwa 89 kHz. Für die Amplitude der Rayleighwelle ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Mischersignal. Unter Berücksichtigung der Laufstrecke der Oberflächenwellen

von 1 cm kann somit eine Änderung der gemessenen Amplitude  $A$  in eine Dämpfungsänderung

$$\delta\alpha \left[ \frac{\text{dB}}{\text{cm}} \right] = -20 \log \left( \frac{A}{A_0} \right) \quad (3.26)$$

umgerechnet werden. Hierbei bezeichnet  $A_0$  einen beliebigen Referenzwert. Allerdings spielt die Dämpfung der Welle für die meisten der in Kapitel 5 angeführten Messungen nur eine untergeordnete Rolle und wird deswegen nur an den jeweils relevanten Stellen mit aufgeführt.

Durch kontinuierliche Wiederholung des Messzyklus werden die Änderungen der Messgrößen aufgezeichnet. Prinzipiell können mit dieser Technik alle vier Moden gleichzeitig (d.h. in rascher zeitlicher Abfolge) gemessen werden. Hierzu muss gewährleistet werden, dass die für einen Messzyklus benötigte Zeitspanne klein gegenüber der Änderung der zu bestimmenden Messgrößen ist.

Durch Temperaturschwankungen der Elektronik können Änderungen der zusätzlichen Phase  $\varphi_{\text{El}}$  während eines Experiments auftreten. Diese machen Maßnahmen zu deren Stabilisierung notwendig. Die Messungen wurden aufgrund der weitgehenden Automatisierung hauptsächlich nachts und somit ohne Sonneneinstrahlung und anwesende Personen durchgeführt. Außerdem wurden durch aktives Kühlen der Klimaanlage die Raumtemperaturschwankungen auf etwa  $\pm 1^\circ\text{C}$  eingeschränkt. Unter diesen Bedingungen konnte die relative Schallgeschwindigkeitsänderung mit einer Stabilität von etwa  $\delta v_{\text{R}}/v_{\text{R}} = 10^{-6}$  gemessen werden. Aufgrund der Größe der auftretenden Effekte von einigen  $10^{-4}$  reichen die getroffenen Vorkehrungen für die Durchführung der Experimente aus.

## 4. Experimenteller Aufbau

Nach der Einführung der Messtechnik werden im folgenden Kapitel die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten vorgestellt. Die Messungen wurden in zwei Kryostaten durchgeführt, die sich in ihrer Kühleinheit und somit hinsichtlich des zugänglichen Temperaturbereichs unterscheiden. Der Aufbau des Experiments ist in beiden Systemen prinzipiell gleich. Innerhalb einer offenen Zellgeometrie können Edelgase und deren Gemische auf einem Oberflächenwellensensor abschreckend kondensiert werden. Die kondensierten Filme grenzen an Vakuum, d.h. die vom Bauteil desorbierenden Atome werden auf umliegenden kalten Flächen des Kryostaten adsorbiert, ohne dass sich ein Gleichgewicht zwischen Festkörper und Gasphase ausbildet.

Ein Teil der Messungen erfolgte in einem kommerziellen *Verdünnungskryostaten*<sup>1</sup> (Oxford Instruments, Kelvinox 400). Auf eine Beschreibung dieser Kältemaschine sowie die Realisierung des experimentellen Aufbaus und seiner Eigenschaften bei tiefen Temperaturen wird aus Platzgründen an dieser Stelle nicht näher eingegangen. Detaillierte Angaben findet man in den Arbeiten von Heitz und Meier [Hei98, Hei02, Mei01]. Das System wurde für Untersuchungen an abschreckend kondensierten Edelgasfilmen insbesondere im Temperaturbereich unterhalb von 1 K entwickelt. Zielsetzung war es, ein quantitatives Verständnis der Eigenschaften niederenergetischer Anregungszustände in diesen Filmen zu erlangen [Cla98, Hoh99, Mei01]. Die dazu durchgeführten Temper- und Desorptionsprozesse an Gemischen aus Neon und Argon zeigen ein Desorptionsverhalten, aus dem Rückschlüsse auf die strukturelle Anordnung und Morphologie der Filme gezogen werden (siehe Abschnitt 2.4). Um ein tieferes Verständnis für die Ausbildung bestimmter Filmkonfigurationen zu entwickeln, sind weitere systematische Messungen bezüglich des Auflösungsverhaltens dieser binären Edelgasfestkörper notwendig. Diese sollten auch zu einem besseren Verständnis der bei tiefen Temperaturen gewonnenen Ergebnisse beitragen.

Allerdings ist der speziell für Temperaturen im Millikelvinbereich ausgelegte Verdünnungskryostat für die Durchführung dieser Desorptionsexperimente nicht optimal geeignet. Wird ein solches System bei höheren Temperaturen (bis zu etwa 60 K bei einer Desorption von Xenon) eingesetzt, steigt der Verbrauch an flüssigem Helium aufgrund der großen Wärmekapazität der Kühleinheit stark an. Des Weiteren ist der für viele Experimente relevante Temperaturbereich zwischen 1 K und 4 K mit einem Verdünnungskryostaten nur schwer kontrollierbar, da hier der Kühlmechanismus zu instabilem Verhalten neigt. Die Forderung nach einem breiten Spektrum an unter-

---

<sup>1</sup>Der Kühlmechanismus und der Aufbau eines Verdünnungskryostaten sind in verschiedenen Lehrbüchern ausführlich beschrieben, z.B. in [Ens00, Pob92].

schiedlichen Präparationsbedingungen stellt für die abschreckende Kondensation von Edelgasfilmen zudem gegenläufige Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Zum Aufdampfen der Edelgase muss eine Kapillare im Kryostaten auf vergleichsweise hohe Temperaturen (etwa 100 K für Xenon) erwärmt werden, um ein Ausfrieren der Gase zu verhindern. Dabei kann aufgrund des Wärmeeintrags durch Strahlung die für tiefe Temperaturen des Substrats notwendige Zirkulation des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Gemisches nicht aufrecht erhalten werden. Eine Ausweitung der Desorptionsexperimente auf schwere Edelgassysteme, die bei niedrigen Kondensationstemperaturen präpariert werden, ist jedoch für eine umfassende Untersuchung binärer Mischungen äußerst wünschenswert.

Die angeführten Nachteile des Verdünnungskryostaten ließen es sinnvoll erscheinen, ein speziell auf die experimentellen Zielsetzungen abgestimmtes System zu konzipieren. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Doktor- und einer parallel dazu durchgeführten Diplomarbeit [Net03] ein  $^4\text{He}$ -Verdampferkryostat<sup>2</sup> aufgebaut, der im relevanten Temperaturbereich von etwa 1 K bis 60 K stabil arbeitet. Die Besonderheit dieses Aufbaus ist, dass die Experimente in gewöhnlichen Heliumvorratskannen stattfinden. Neben einer ausgesprochen großen Effizienz im Heliumverbrauch weist das System noch weitere Vorteile, wie kleine Abkühl- und Aufwärmzeiten und eine vergleichsweise einfache Handhabung, auf. Die geometrische Beschränkung, die durch den Durchmesser des Kannenhalses (50 mm entsprechend der Norm Kleinflansch KF 50) vorgegeben ist, stellen besondere Herausforderungen an die Planung und Konstruktion des Systems. Aufgrund der Kleinheit des Aufbaus ist durch eine geeignete Materialwahl sicherzustellen, dass Temperaturgradienten und parasitäre Wärmeeinträge weitestgehend vermieden werden. Das experimentelle Anforderungsprofil erfordert hierbei ausgewogene Kompromisslösungen. Im nachfolgenden Abschnitt wird die Realisierung des Verdampferkryostaten samt integriertem Messaufbau detailliert beschrieben. Anschließend wird das System unter experimentellen Bedingungen charakterisiert.

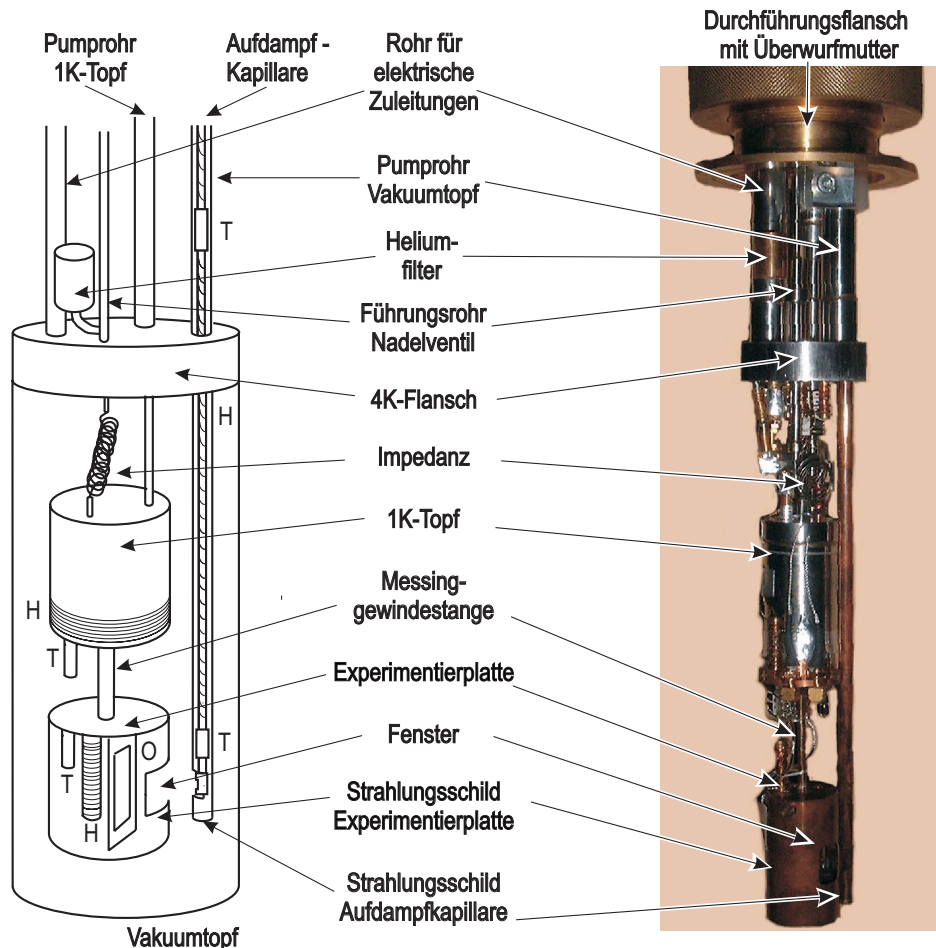
## 4.1 Aufbau des „Kannenkryostaten“

In der Literatur findet man einige Beispiele von Kryostaten für den Einsatz in Heliumvorratskannen (siehe z.B. [Eng84, Pob92, Swa86]). Da die Vorratskanne direkt als Heliumdewar des Kryostaten fungiert, spricht man bei einem solchen Design der Einfachheit halber auch von einem „Kannenkryostaten“.

Abbildung 4.1 zeigt eine Fotografie (rechte Seite) des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Kannenkryostaten sowie auf der linken Seite eine schematische Darstellung der wichtigsten Elemente des Systems. Der Vakuumtopf aus Edelstahl grenzt

<sup>2</sup>Die Grundlagen eines  $^4\text{He}$ -Verdampferkryostaten sind in [Ens00, Pob92] dargestellt.

das Experimentiervolumen gegen das umgebende Heliumbad ab. Hierzu wird der Topf mit einer Indiumdichtung versehen und an den 4 K-Flansch angeschraubt. Der Flansch seinerseits enthält vier separate Durchführungen: Das Pumprohr des Vakuumtopfs, das gleichzeitig das Aufdampfsystem enthält (siehe Abschnitt 4.1.3), das Rohr für die elektrischen Zuleitungen der Thermometrie, der Heizer und des Oberflächenwellenbauteils sowie zwei weitere Durchführungen, die Bestandteil der Kühleinheit sind. Die Kühlung bis zu einer Basistemperatur von 1,2 K erfolgt durch Pumpen an flüssigem Helium. Dieses befindet sich innerhalb eines gegenüber dem Vakuumtopf hermetisch abgeschlossenen Volumens, dem sogenannten 1 K-Topf. Das etwa 6 cm<sup>3</sup> große Volumen wird aus der Vorratskanne mit Helium gefüllt. Der Zufluss erfolgt über einen Filter aus gesintertem Silber und wird durch die Impedanz einer Kapillare begrenzt. Unter Annahme eines laminaren Strömungsprofils lässt sich die Impedanz  $Z$  eines zylindrischen Querschnitts der Länge  $l$  und des Durchmessers  $d$



**Abb. 4.1:** Prinzipskizze der wichtigsten Elemente des Kannenkryostaten und Fotografie des realen Systems. In der Skizze sind Thermometer (T), Heizer (H) und das Oberflächenwellenbauteil (O) gekennzeichnet.

wie folgt abschätzen [Pob92]:

$$Z = 128 \frac{l}{d^4 \pi} . \quad (4.1)$$

Für einen kontinuierlichen Betrieb ist eine Impedanz von etwa  $10^{11}/\text{cm}^3$  erforderlich. Dies ergibt für einen Innendurchmesser von 0,1 mm somit eine Länge von etwa 30 cm. Wie aus Abbildung 4.1 ersichtlich, ist die Kapillare aus Platzgründen zu einer Spirale aufgewickelt. Ein zusätzliches Nadelventil bietet prinzipiell die Möglichkeit, den Heliumzufluss zu unterbinden und den 1 K-Topf für eine begrenzte Zeit ohne Wärmeeintrag aus dem Heliumbad zu betreiben.

Der thermische Kontakt der Kühleinheit zur Experimentierplatte erfolgt über eine 5 cm lange Gewindestange (M 3) aus Messing. Die Wärmeleitfähigkeit der Stange ist groß genug, um die Experimentierplatte nach dem Aufheizen mit ausreichender Geschwindigkeit wieder auf tiefe Temperaturen zu kühlen (unterhalb von 60 K beträgt die Kühlrate etwa 20 K/h). Andererseits gewährleistet die nur schwache thermische Ankopplung von Kühleinheit und Experiment, dass der Temperaturbereich zwischen 1,2 K und 4,2 K geregelt angesteuert werden kann. An der kupfernen Experimentierplatte ist das Oberflächenwellenbauteil befestigt. Zusätzlich gibt es auf dieser Stufe einen Heizer und ein Thermometer zur Temperaturkontrolle. Die Komponenten werden von einem Strahlungsschild, das ebenfalls aus Kupfer besteht, umgeben.

Die Länge der in den 4 K-Flansch eingeschweißten Rohre ist so ausgelegt, dass der Kryostat bequem durch den etwa 60 cm langen Hals der Kanne bis auf den Boden des Heliumvorratsbehälters abgesenkt werden kann. Die Rohre werden gemeinsam durch einen modifizierten Kleinflansch (KF 50) aus Messing geführt (siehe die Fotografie in Abbildung 4.1), der den Heliumvorratsbehälter gegen die Umgebung abdichtet. Zu diesem Zweck wird der Vakuumtopf in den Kannenhals eingeführt, der Messingflansch zusammen mit einem Dichtring auf den Flansch des Kannenhalses aufgesetzt und mit einem Spannring fixiert. Die Rohre werden innerhalb des Durchführungsflansches jeweils über separate O-Ringe gedichtet. Durch Anziehen der Überwurfmutter, die die Durchführung umschließt, werden die O-Ringe durch eine Anpressscheibe an die Rohre gequetscht. Dies bewirkt einerseits die gewünschte Abdichtung des Heliumbads, andererseits verhindert es eine weitere Bewegung der Rohre gegenüber dem fixierten Messingflansch. Das Design stellt eine elegante Möglichkeit dar, den Kryostaten schrittweise in die Kanne abzusenken. Am oberen Ende münden die Rohre in Kleinflanschen (KF 16), an die die jeweiligen Ventile, Pumpschläuche und Durchführungen angeschlossen werden.

#### 4.1.1 Thermometrie und Temperaturregelung

Zur Gewährleistung einer zuverlässigen Temperaturinformation erfolgt deren Messung über Widerstandsthermometer mit der konventionellen Vierdrahtmethode. Ent-

sprechend des jeweils relevanten Temperaturbereichs von etwa 1 K bis 100 K werden hierbei unterschiedliche Widerstände eingesetzt. Direkt neben dem Oberflächenwellenbauteil an der Experimentierplatte ist ein Rh:Fe-Widerstand befestigt, der im gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zur Basistemperatur von 1,2 K benutzt wird. Am 1 K-Topf kann ein RuO<sub>2</sub>-Widerstand ausgelesen werden. Im Aufdampfsystem kommen bis zu maximalen Temperaturen von etwa 100 K ebenfalls ein RuO<sub>2</sub>- sowie ein Pt100-Widerstand zum Einsatz. Bis auf den Pt100-Widerstand, bei dem tabellierte Normwerte existieren, wurden alle Widerstände gegen das kommerzielle Rh:Fe-Thermometer im Verdünnungskryostaten kalibriert.

Beim Aufbau des Kryostaten wird besonders auf die Vermeidung parasitärer Heizleistungen und unerwünschter Temperaturgradienten geachtet. Hierzu werden alle von Raumtemperatur kommenden Drähte mehrfach an Wärmesenken des Systems thermisch angekoppelt<sup>3</sup>. Für eine detailliertere Beschreibung der Verdrahtung sei auf [Net03] verwiesen. Außerhalb des Kryostaten werden die signalführenden Kabel mit Tiefpassfiltern versehen, die parasitäre Wärmeeinträge durch einkoppelnde hochfrequente elektromagnetische Wellen minimieren. Im Standardbetrieb wird der Rh:Fe-Widerstand mit einer AVS-45-Messbrücke ausgelesen, die über eine serielle Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden ist. Ein Labview-Programm gibt den zugehörigen Temperaturwert aus. Die Thermometer der Aufdampfkapillare können mit weiteren AVS-Brücken ausgelesen werden.

Ein 100  $\Omega$ -Widerstand an der Experimentierplatte dient zur Temperaturkontrolle des Oberflächenwellenbauteils. Hierzu ist dieser in einen Regelkreis eingebunden. Der Kern der Regelung besteht in einem softwaregestützten PID-Regelalgorithmus. Aus der Differenz von gemessenem Ist- und vorgegebenem Sollwert der Temperatur errechnet die Routine einen Ausgabewert, der über einen 14 Bit DA-Wandler einer analogen Elektronik zugeführt und in eine entsprechende Leistung am Heizer der Experimentierplatte umgesetzt wird. Typischerweise wird alle 400 ms ein neuer Temperaturwert eingelesen. Die hiermit erreichte Stabilität liegt bei etwa  $\pm 10$  mK, die relative Temperaturlösung ist somit besser als 1 %. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass eine sorgfältige Kontrolle der Temperatur für das Gelingen des Experiments essentiell ist. Da die Präparationsbedingungen entscheidenden Einfluss auf die entstehenden Filmstrukturen haben (vergleiche Abschnitt 2.4), muss die Temperatur des Bauteils während des Kondensationsprozesses möglichst konstant gehalten werden. Aber auch eine kontinuierliche Temperaturerhöhung des Oberflächenwellensensors zum Desorbieren der Filme (typischerweise über den Zeitraum einer Nacht) erfordert einen automatisierten, gut funktionierenden Regelmechanismus.

---

<sup>3</sup>Die Drähte werden am 4 K-Flansch, 1 K-Topfdeckel, 1 K-Topfboden sowie an der Experimentierplatte um dort fixierte Kupferzylinder gelegt und mit einem tieftemperaturtauglichen Spulenlack (GE Varnish 7031) verklebt (siehe auch Abbildung 4.1).



### 4.1.2 Oberflächenwellen bei tiefen Temperaturen

Die bezüglich der Thermalisierung der Thermometrikabel gemachten Bemerkungen gelten in besonderem Maße auch für die coaxialen Zuleitungen des Oberflächenwellenbauteils. Zur Minimierung des Wärmeeintrags werden die Koaxialkabel an diversen Wärmesenken thermisch angekoppelt. Innerhalb des Zuleitungsrohrs sind die Leitungen an mehreren Stellen mit Kupferwolle umgeben, um einen thermischen Kontakt zur heliumgekühlten Außenwand herzustellen. Außerdem ist auf einer Länge von etwa 15 cm versilberter Kupferdraht um den Außenleiter gewickelt, der seinerseits am 4 K-Flansch thermalisiert wird. Unterhalb des 4 K-Flansches enden die semirigidlen Kabel und gehen in flexible Koaxialleitungen über. Diese besitzen zwar eine größere intrinsische Dämpfung für die hochfrequenten Signale, bieten jedoch aufgrund ihrer Biegsamkeit den Vorteil der unproblematischeren thermischen Ankopplung<sup>4</sup>. Parasitäre Heizleistungen durch die coaxialen Zuleitungen werden bis zu den tiefsten erreichten Temperaturen nicht festgestellt. Die gute thermische Ankopplung der Kabel spiegelt sich auch in der von der Experimentierplatte erreichten Basistemperatur des 1 K-Topfs von  $T = 1,2\text{ K}$  wider.

Die hochfrequenten Signale werden nach Abschnitt 3.2 dem Bauteil gepulst zugeführt. Dies erweist sich für die bei tiefen Temperaturen durchgeführten Experimente als notwendig, um eine Selbstheizung des Oberflächenwellensensors zu vermeiden. Testmessungen mit einer kontinuierlich betriebenen Oszillatorschaltung zeigten einen Anstieg der Temperatur der Experimentierplatte von 1,2 K auf mehr als 2 K. Berücksichtigt man das Puls-Pause-Verhältnis, dann lässt sich die mit der gepulsten Methode eingekoppelte Leistung abschätzen: Mit einer Wiederholrate  $\nu = 1\text{ kHz}$  und einer Pulsdauer  $\tau = 1,7\text{ }\mu\text{s}$  ergibt sich ein Wert  $\nu \cdot \tau \simeq 0,0017$ . Unter Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit folgt hieraus lediglich eine Temperaturerhöhung von etwa 2 mK. Dies liegt außerhalb der Temperaturauflösung des Aufbaus.

### 4.1.3 Aufdampfkapillare

Einen wesentlichen Bestandteil des experimentellen Aufbaus stellt das Aufdampfsystem dar. Für die Präparation der Filme werden die Edelgasmischungen von außen durch eine dünne Kapillare in den Kryostaten bis auf den zu bedampfenden Oberflächenwellensensor geleitet. Die Kapillare muss hierzu auf ihrer gesamten Länge auf eine Temperatur erwärmt werden, die ein Ausfrieren der Atome an ihrer Wand verhindert. Insbesondere das schwerste Edelgas Xenon erfordert eine Kapillarentemperatur von etwa 100 K<sup>5</sup>. Gleichzeitig muss aber die Kühleinheit des Kryostaten samt

<sup>4</sup>Wärmesenken gibt es am Deckel und Boden des 1 K-Topfs sowie auf der Experimentierplatte.

<sup>5</sup>Im experimentellen Alltag hat sich eine Faustformel bewährt: Die Temperatur der Kapillare muss etwa das 1,8-fache der Desorptionstemperatur des am stärksten gebundenen Gases betragen. Für Xenon liegt die Desorptionstemperatur bei etwa 56 K.



Oberflächenwellenbauteil thermisch von dem Aufdampfsystem hinreichend entkoppelt sein, um auch bei möglichst niedrigen Kondensationstemperaturen Filme präparieren zu können.

Die Edelstahlkapillare verläuft innerhalb des Pumprohrs des Vakuumtopfs. Sie hat einen Außendurchmesser von 1 mm (Wandstärke 0,1 mm) und ist an ihrem oberen Ende in eine Kleinflanschdurchführung eingelötet. Parallel zur Kapillare verläuft ein 1,6 mm dicker Schweißdraht, der zur mechanischen Stabilisierung dient. Etwa alle 10 cm sind in das Pumprohr eingepasste Strahlungsblenden aus Edelstahl angebracht, die die mechanische Verbindung zwischen dem eingelöteten Schweißdraht und der in einer Nut geführten Kapillare bilden. Die Materialwahl verhindert beim Heizen einen zu großen Wärmetransport der Kapillare zum Heliumbad und gewährleistet somit einen ungehinderten Durchgang der Gase beim Aufdampfen. Weiterhin sorgen die Strahlungsblenden für eine Minimierung der in das System eingetragenen Wärmestrahlung. Das untere Ende der Kapillare mündet auf der Höhe des Oberflächenwellenbauteils in einen kleinen Kupferzylinder, der den Gasstrom in Richtung des Sensors lenkt. Zusätzlich ist an dieser Stelle ein RuO<sub>2</sub>-Thermometer angebracht, mit dem die Gastemperatur gemessen wird. Der innerhalb des Vakuumtopfs verlaufende Teil der Kapillare wird von einem Strahlungsschild aus Kupfer umgeben, welches seinerseits am 4 K-Flansch befestigt ist. Eine kleine Aussparung an seinem unteren Ende ermöglicht den Durchgang des Gases auf das Bauteil (siehe Abbildung 4.1). Der Einfluss des Strahlungsschilds erweist sich als äußerst vorteilhaft für die Experimente. Trotz einer Kapillarentemperatur von etwa 100 K erwärmt sich die wenige Zentimeter entfernte Experimentierplatte nur um etwa 0,4 K von der Basistemperatur des Kryostaten. Bis zu Kapillarentemperaturen von 50 K ist keine signifikante Erwärmung der Experimentierplatte beobachtbar<sup>6</sup>. Die Kupferabschirmung entkoppelt das Aufdampfsystem von der Kühleinheit ausreichend gut.

Zur Kontrolle der Kapillarentemperatur stehen mehrere Heizer und zwei Thermometer zur Verfügung. Die Zuleitungen werden analog zu den Thermometrie- und Heizkabeln der Kühleinheit nach einer Tiefpassfilterung mit den jeweiligen Spannungsquellen und Widerstandsbrücken verbunden. Die Kapillare ist auf ihrer gesamten Länge mit Heizdrähten umwickelt. Zusätzlich sind entsprechend der Temperaturverteilung entlang des Pumprohrs an mehreren Stellen noch lokale Heizspulen angebracht. Kurz oberhalb des 4 K-Flansches ist ein Pt100-Widerstand an die Kapillare geklemmt, der die Temperaturinformation an dieser Stelle liefert.

In Abbildung 4.2 ist der komplette Aufbau während des experimentellen Betriebs gezeigt. Die elektronischen Komponenten zur Temperatursteuerung sowie zur Anregung und Detektion der Oberflächenwellen sind in dem Gestell in der linken Bildhälfte zu sehen. Vom Kryostaten selbst ist nur der sich bei Raumtemperatur befindende Teil sichtbar.

<sup>6</sup>Für die Strahlungsleistung gilt:  $\dot{Q} \propto T_2^4 - T_1^4$ .



**Abb. 4.2:** Messplatz mit Oberflächenwellenelektronik, Temperaturkontrolle und Kryostat während des experimentellen Betriebs.

## 4.2 Tieftemperatureigenschaften des Systems

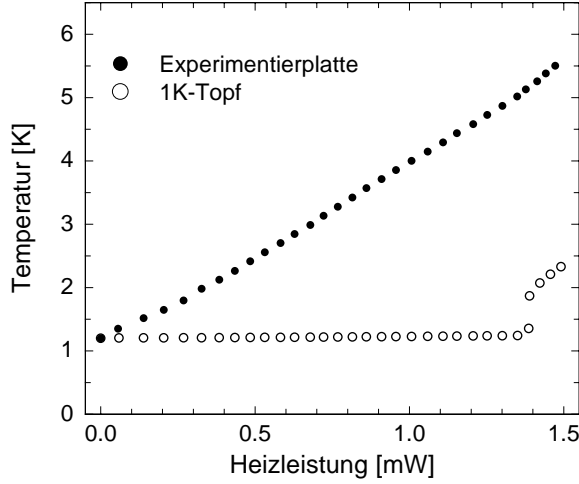
### 4.2.1 Heliumverbrauch

Bezüglich des Heliumverbrauchs ist der Kryostat ausgesprochen effizient. Typischerweise nimmt der Füllstand der Kanne im Dauerbetrieb des Kryostaten um etwa 2 l pro Tag ab. Bei einem vollen Vorratsvolumen (100 l) kann der 1 K-Topf etwa 20 Tage lang ununterbrochen befüllt werden. Erst wenn der Heliumspiegel unter das Niveau des Einfüllstutzens sinkt, sind nur noch Experimente im Temperaturbereich oberhalb von 4,2 K möglich.

### 4.2.2 Kühlleistung des 1 K-Topfs

Ein wesentliches Merkmal zur Charakterisierung des Systems bei tiefen Temperaturen ist die Kühlleistung des 1 K-Topfs. Diese kann in der vorgestellten experimentellen Anordnung durch Erwärmen der Experimentierplatte vermessen werden. Abbildung 4.3 stellt die Temperaturen der Experimentierplatte und des 1 K-Topfs in Abhängigkeit von der eingebrachten Heizleistung dar, die im Gleichgewichtszustand mit der Kühlleistung des 1 K-Topfs gleichzusetzen ist. Bis zu einer Temperatur der Experimentierplatte von etwa 5 K kann der 1 K-Topf die Basistemperatur aufrecht erhalten. Darüber ist der Wärmeeintrag so groß, dass auch die Kühleinheit langsam

wärmer wird. Die maximale Kühlleistung von etwa 1,3 mW liegt in einer für solche Systeme typischen Größenordnung (vergleiche hierzu [Pob92]).



**Abb. 4.3:** Experimentelle Bestimmung der Kühlleistung des kontinuierlich betriebenen 1 K-Topfs, die im Gleichgewicht gerade der eingebrachten Heizleistung entspricht.

Die Auftragung liefert eine Abschätzung für die beim Heizen der Aufdampfkapillare eingetragene parasitäre Strahlungswärme. Wie oben erwähnt, erwärmt sich bei einer Kapillarentemperatur von 100 K die Experimentierplatte auf 1,6 K. Aus dem Diagramm ergibt sich hierfür ein Wärmeeintrag von etwa 0,15 mW.

#### 4.2.3 Thermische Leitfähigkeit zur Experimentierplatte

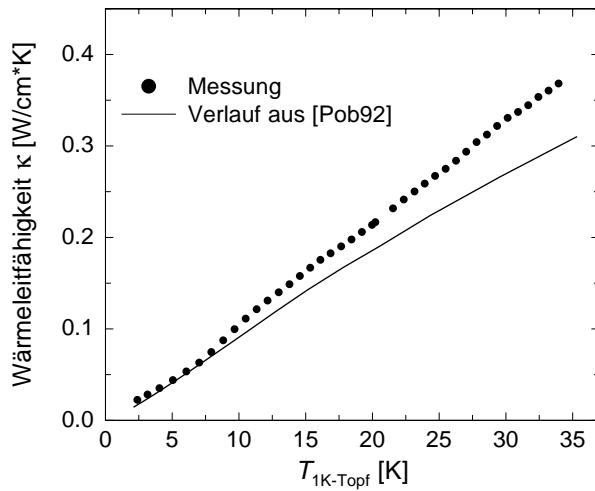
Aus der Temperaturdifferenz von 1 K-Topf und Experimentierplatte lässt sich des Weiteren eine Abschätzung für die Wärmeleitfähigkeit der Messinggewindestange geben, mit der die Experimentierplatte am 1 K-Topf angekoppelt ist. Im Gleichgewicht gilt zwischen der Kühlleistung  $\dot{Q}$  und der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  der folgende Zusammenhang:

$$\dot{Q} = \frac{A}{l} \int_{T_1}^{T_2} \kappa(T) dT \quad . \quad (4.2)$$

Hierbei ist  $A$  die Querschnittsfläche und  $l$  die Länge der Messingstange. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient  $\kappa$  ist materialspezifisch und temperaturabhängig. Für die metallische Legierung Messing kann wegen des bei tiefen Temperaturen dominanten Beitrags der Elektronen eine lineare Abhängigkeit angesetzt werden:  $\kappa(T) = \kappa_0 T$ . Somit folgt aus Gleichung 4.2:

$$\dot{Q} = \frac{A\kappa_0}{2l} (T_2^2 - T_1^2) \quad . \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.4 ist die experimentell abgeschätzte Wärmeleitfähigkeit zusammen mit den Angaben für Messing aus Pobell [Pob92] gegenüber der 1 K-Topftemperatur dargestellt. Vergleicht man die ermittelten Datenpunkten mit den Referenzwerten,



**Abb. 4.4:** Vergleich der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  von Messing nach [Pob92] mit den experimentell ermittelten Daten.

so zeigt sich eine stärkere Temperaturabhängigkeit als von reinem Messing erwartet. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass es zusätzliche Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit gibt, die durch die Zuleitungen des Oberflächenwellenbauteils und der Thermometrie verursacht werden.

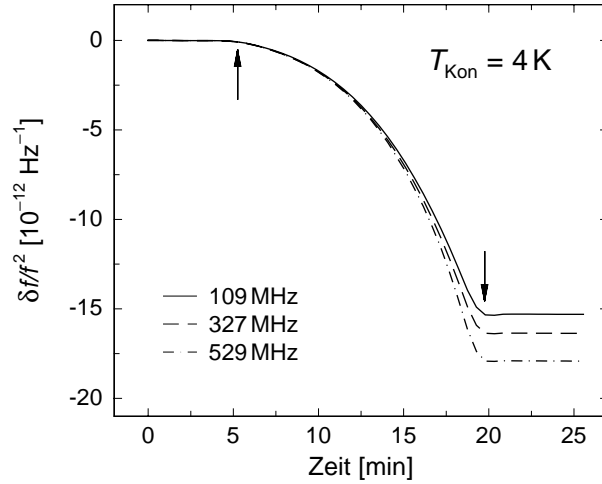
#### 4.2.4 Aufdampftechnik und Filmpräparation

Die Präparation der Edelgasgemische<sup>7</sup> erfolgt bei Raumtemperatur in zwei etwa 1,4l großen Volumina. Hierzu wird der Partialdruck der jeweiligen Gassorte in den zunächst evakuierten, getrennten Behältern auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Volumina werden etwa eine Stunde vor Beginn des Aufdampfens über ein Ventil miteinander verbunden, um eine vollständige Durchmischung der Komponenten zu erreichen. Nach dem Heizen der Aufdampfkapillare auf die notwendige Temperatur wird der Gasstrom über ein Nadelventil eingestellt. Aufgrund des großen Vorratsvolumens bleibt der Gasdruck und somit die Rate während des Aufdampfvorganges näherungsweise konstant. Die Präparationsdauer der Filme beträgt zwischen 15 min und 30 min, was einem Filmwachstum von etwa 3-7 nm/min entspricht. In Abbildung 4.5 ist der Frequenzverlauf beim Aufdampfen exemplarisch anhand eines Ne/Kr-Gemisches für drei Moden gezeigt. Trotz konstanter Einlassrate vergehen bis zum Erreichen einer gleichmäßigen Aufdampfgeschwindigkeit etwa 10 min. Die Ursache hierfür liegt in einem zwischen Nadelventil und Aufdampfkapillare befindlichen Volumen, das von dem Gasgemisch aufgrund der Impedanz der Aufdampfkapillare zunächst gefüllt wird.

Der Aufdampfprozess ist in der Form  $\delta f/f^2$  in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Nach Gleichung 3.18 sollte keine Frequenzabhängigkeit in den Kurvenverläufen auftreten. Bei kleinen Zeiten und damit Schichtdicken sind die Kurven

<sup>7</sup>Hersteller und Reinheit der verwendeten Gase entnimmt man dem Anhang.

nicht zu unterscheiden. Bei größeren hingegen zeigen die höheren Frequenzen eine stärkere Krümmung im Kurvenverlauf. Die Bedingung  $kh \ll 1$  aus Abschnitt 3.1.3 ist dann nicht länger erfüllt und es gibt Abweichungen von dem durch Gleichung 3.18 beschriebenen Verhalten. Zur näherungsweisen Bestimmung der Schichtdicke kann



**Abb. 4.5:** Frequenzverlauf (in der Darstellung  $\delta f/f^2$  in Abhängigkeit von der Zeit) bei der abschreckenden Kondensation eines Gemisches aus Neon und Krypton für drei Messfrequenzen. Öffnen und Schließen des Nadelventils sind durch Pfeile gekennzeichnet.

jedoch nach wie vor die Grundmode verwendet werden. Aus Gleichung 3.19 ergeben sich für den gezeigten Film etwa 130 nm. Hierbei wird vereinfachend angenommen, dass sich die unbekannten Werte der elastischen Konstanten und der Dichte dieser Mischung aus dem arithmetischen Mittel der Bulkwerte der Einzelkomponenten bestimmen lassen. Diese Annahme ist sicherlich eine starke Näherung, da aus Experimenten [Hoh99, Mei01, Schu78] bekannt ist, dass sowohl die Dichte als auch die elastischen Konstanten abschreckend kondensierter Edelgasfilme gegenüber Bulkwerten um bis zu 30 % reduziert sind (vergleiche auch Abschnitt 2.4). Der angegebene Wert für die Schichtdicke sollte somit nur als grobe Abschätzung verstanden werden. Eine verbesserte Bestimmung der Schichtdicke anhand des gemessenen Frequenzverlaufs ist erst in einem numerischen Selbstkonsistenzverfahren möglich, bei dem das simulierte Frequenzverhalten der Oberflächenwelle mit Hilfe von Gleichung 3.18 durch Variation der elastischen Konstanten und der Dichte an den gemessenen Frequenzverlauf angepasst wird. Aufgrund der Vielzahl freier Parameter ( $c_{11}$ ,  $c_{44}$ ,  $\rho$ ,  $h$ ) ergeben sich allerdings auch hier keine eindeutigen Resultate [Hoh99, Mei01]. Eine genauere Kenntnis der Schichtdicke erweist sich jedoch für das Verständnis der meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phänomene als nicht notwendig.

Der Aufdampfvorgang wird abgebrochen, indem das Nadelventil geschlossen wird und der Strom des in der Kapillare vorhandenen Restgases mit einer Pumpe umgekehrt wird. Öffnen und Schließen des Nadelventils sind im Diagramm durch Pfeile gekennzeichnet.

Nach der Filmdesorption werden die Aufdampfkapillare und das Bauteil durch Erwärmen von kondensierten Restgasen gereinigt. Die vornehmlich von der Kapillare freiwerdenden Atome kondensieren hierbei an kalten Stellen des Kryostaten,

insbesondere an den von flüssigem Helium umgebenen Wänden des Vakuumtopfs. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass viele aufeinanderfolgende Messungen durchgeführt werden können, ohne dass der Kryostat auf Raumtemperatur aufgewärmt werden muss.

#### 4.2.5 Temperatur des Bauteils beim Aufdampfen

Sowohl experimentelle Befunde als auch Simulationen bestätigen, dass das Wachstumsverhalten von abschreckend kondensierten Filmen entscheidend durch die Temperatur der Kondensationsfläche während des Aufdampfprozesses beeinflusst wird (vergleiche Abschnitt 2.4). Dies wirft die Frage auf, wie gut die auf dem Oberflächenwellenbauteil herrschende Temperatur während des Aufdampfprozesses bekannt ist. Der experimentelle Aufbau ist so konzipiert, dass große Temperaturgradienten zwischen Thermometer und Oberflächenwellenbauteil weitgehend vermieden werden. Hierzu ist der Sensor mit einer dünnen Schicht Vakuumfett auf einem Kupferklötzchen fixiert, das seinerseits in den schlecht wärmeleitenden Edelstahl-Chipsockel eingepasst ist. Das gesamte Bauteil wird über ein weiteres Kupferteil an der Experimentierplatte befestigt, an der auch das Rh:Fe-Thermometer hängt. Die Sensoroberfläche selbst ist keiner direkten Temperaturmessung zugänglich. Aus einer einfachen Abschätzung des Wärmeeintrags durch die kondensierenden Teilchen und dem Vergleich mit dem experimentell ermittelten Wert soll nachfolgend gezeigt werden, dass die Temperatur des Bauteils ausreichend gut durch die Temperatur des benachbarten Rh:Fe-Widerstands bestimmt ist.

Der Wärmeeintrag beim Aufdampfen eines Gasgemischs setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen: Neben dem Strahlungswärmeeintrag der Kapillare sind zusätzlich die Kondensationswärme der Teilchen und ihre kinetische Energie zu berücksichtigen. Für eine einfache Abschätzung wird ein typischer Ne/Kr-Film mit einer Schichtdicke von 100 nm betrachtet, der in einer Zeit von 1000 s bei einer Kapillarentemperatur von 75 K aufgedampft wird. Unter der Voraussetzung einer konstanten Aufdampfrate von 6 nm/min und unter der Annahme, dass in einem Kubikzentimeter kondensierter Materie etwa  $10^{22}$  Teilchen vorhanden sind, ergibt sich die pro Fläche und Zeiteinheit kondensierende Teilchenzahl zu etwa  $10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ . Auf dem etwa  $2\text{ cm}^2$  großen  $\text{LiNbO}_3$ -Kristall wächst während des Filmaufdampfens somit ein Edelgasfestkörper aus etwa  $2 \cdot 10^{17}$  Teilchen. Allerdings werden nicht nur das Bauteil, sondern alle im Sichtfeld des Gasauslasses der Kapillare liegenden Flächen der Experimentierplatte mitbedampft. Schätzt man die vom Gasauslass sichtbaren inneren und äußeren Oberflächen des Strahlungsschildes der Experimentierplatte ab, dann ergibt sich eine Fläche von etwa  $20\text{ cm}^2$ .

Mit den Kondensationsenergien für Neon und Krypton von  $3,1 \cdot 10^{-21}\text{ J/Teilchen}$



bzw.  $18,6 \cdot 10^{-21}$  J/Teilchen [Pol64]<sup>8</sup> folgt für ein Gemisch aus gleichen Anteilen eine freiwerdende Kondensationsleistung pro Fläche von etwa  $2,2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Der Beitrag der kinetischen Energie der Teilchen, die in erster Näherung über die Temperatur der Aufdampfkapillare ( $T_{\text{Kap}} = T_{\text{Gas}} = 75\text{K}$ ) gemäß  $E_{\text{kin}} \simeq k_{\text{B}}T_{\text{Gas}}$  abgeschätzt wird, beläuft sich auf etwa  $0,1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Durch die abschreckende Kondensation ergibt sich insgesamt eine auf die Experimentierplatte wirkende Gesamtleistung von insgesamt  $50,6 \mu\text{W}$ . Hiervon entfallen nach dem Anteil der bedampften Gesamtfläche etwa 10 %, d.h. etwa  $5 \mu\text{W}$ , auf die Substratoberfläche.

Experimentell beobachtet man, dass die Temperatur der Experimentierplatte während der Kondensation eines solchen Films von einer Basistemperatur von 1,4 K um etwa 0,15 K ansteigt. Nach Abbildung 4.3 entspricht dies einem zusätzlichen Wärmeeintrag von etwa  $60 \mu\text{W}$ . Auch wenn der Abschätzung vereinfachende Annahmen zu Grunde liegen, spiegelt das Ergebnis die richtige Größenordnung des Wärmeeintrags durch den Kondensationsprozess wider.

Der Gesamtwärmeeintrag durch den Aufdampfprozess stellt nur einen Bruchteil der Kühlleistung des 1 K-Topfs dar. Somit sollte die Temperatur des Oberflächenwellensensors auch während der Kondensation der Teilchen hinreichend gut durch das benachbarte Thermometer definiert sein. Dies gilt insbesondere für Experimente, bei denen die Temperatur des Bauteils während der Filmpräparation konstant gehalten wird.

Gestützt werden die Schlussfolgerungen der Abschätzung durch eine Messreihe, bei der das Desorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Aufdampfrate und somit in Abhängigkeit von der freiwerdenden Bindungsenergie der Filme untersucht wurde. Hierzu wurden mehrere Ne/Ar-Gemische mit gleichen Anteilen beider Komponenten bei einer Kondensationstemperatur von 4,2 K mit variierenden Aufdampfraten (2-20 nm/min) präpariert. Die Desorptionsprozesse zeigten keine signifikante Abhängigkeit von der Rate, so dass dieser Parameter für die durchgeführten Messungen offenbar keine dominante Rolle beim Kondensationsprozess spielt.

Die unter verschiedenen Aufdampfbedingungen entstehenden Filmstrukturen werden im nächsten Kapitel vorgestellt und ausführlich diskutiert.

---

<sup>8</sup>Die angegebenen Sublimationsenergien sind aus experimentellen Werten und thermodynamischen Standardrelationen für  $T = 0\text{K}$  berechnet.





## 5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Untersuchung des Desorptionsverhaltens binärer Edelgasfestkörper. Die Desorptionsexperimente mit kondensierten Mischungen knüpfen an die von Meier *et al.* [Mei01, Mei02] durchgeführten Messungen an Gemischen aus Neon und Argon an. Hierzu werden Desorptionsprozesse von Ne/Ar-Gemischen unter systematischer Variation der Präparationsbedingungen eingehend untersucht. In einer ersten Messreihe wird bei fester Gemischzusammensetzung die Kondensationstemperatur variiert, in einer zweiten bleibt die Kondensationstemperatur konstant und die Filmkomposition wird geändert. Es folgen Messungen an Ne/Kr- und Ne/Xe-Filmen, deren Verhalten gemeinsam mit den Ne/Ar-Mischungen diskutiert wird. Anschließend werden die Resultate von Ar/Kr-, Kr/Xe- sowie Ar/Xe-Gemischen präsentiert. Im darauffolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Desorptionsexperimenten der binären Edelgassysteme zusammengefasst. Eine wichtige Fragestellung ist hierbei, inwieweit die Größenverhältnisse und Wechselwirkungsenergien der beteiligten Komponenten das Mischungsverhalten und die entstehenden Filmkonfigurationen beeinflussen. Abschließend werden Vergleichsmessungen an kondensierten binären Gemischen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen gezeigt und diskutiert.

Bei der Vorstellung und Diskussion der Messergebnisse spielen verschiedene experimentell ermittelte Temperaturwerte eine maßgebliche Rolle. Die Bezeichnungen dieser Größen sind aus den vorangestellten Abschnitten schon bekannt, werden aber an dieser Stelle noch einmal angeführt:

$T_{\text{Kon}}$  := Kondensationstemperatur; Temperatur des Oberflächenwellenbauteils während des Aufdampfens eines Films,

$T_{\text{Gas}}$  := Temperatur des Gasgemisches (Gastemperatur) beim Kondensationsprozess; diese wird durch die Temperatur am unteren Ende der Aufdampfkapillare bestimmt,

$T_{\text{Ne}}$  := Desorptionstemperatur von Neon; Temperatur, bei der ein Film aus reinem Neon<sup>1</sup> beim Aufwärmen vom Substrat desorbiert.

Die Filmdicke beträgt in den Experimenten typischerweise etwa 100 nm. Das Desorptionsverhalten wird mit der Grundmode der Bauteile von 109 MHz untersucht,

---

<sup>1</sup>Der Index „Ne“ bzw. Neon steht hierbei stellvertretend für eines der untersuchten Edelgase und Wasserstoffisotope.

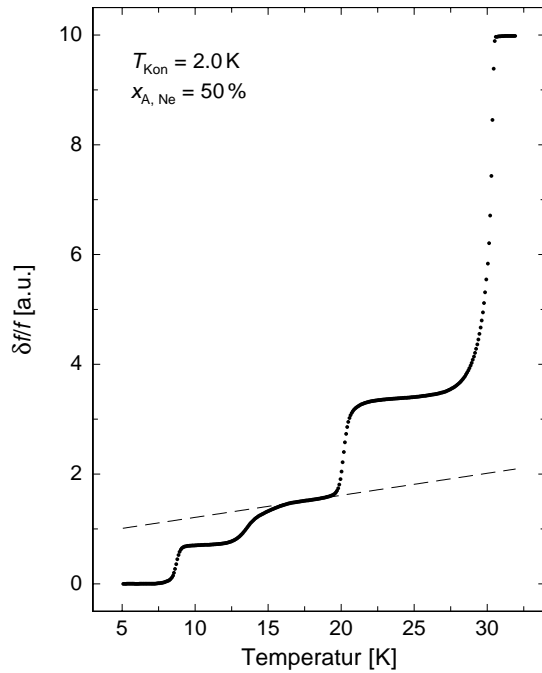
wobei die gezeigten Daten alle vom „Untergrund“ des  $\text{LiNbO}_3$ -Substrats (siehe Abschnitt 3.1.5) bereinigt sind. Die Heizrate zur Desorption der Filme vom Bauteil ist für jedes Mischungssystem konstant im Bereich von 2-4 K/h. Bis auf die Untersuchungen an Ne/Ar-Mischungen wurden alle Messungen im Kannenkryostaten durchgeführt.

## 5.1 Mischungen aus Neon und Argon

In Ne/Ar-Mischfilmen wird bei Messungen mit akustischen Oberflächenwellen stufenförmiges Desorptionsverhalten beobachtet [Mei01, Mei02]. Die 20 K-Stufe wird auf die Ausbildung von stöchiometrischen Konfigurationen der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  zurückgeführt. Des Weiteren gibt es erste Hinweise auf eine weitere Stufe im Frequenzverlauf bei etwa 12 K, deren Auftreten sensitiv von der Kondensationstemperatur abhängt. Daher werden in diesem Kapitel zunächst Desorptionsexperimente an Ne/Ar-Mischungen mit gleichen molaren Anteilen aber unterschiedlichen Kondensationstemperaturen vorgestellt. Der nächste Abschnitt beschreibt das Desorptionsverhalten von Gemischen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis und konstanter Kondensationstemperatur ( $T_{\text{Kon}} = 4,2 \text{ K}$ ). Die Ergebnisse werden im Abschnitt 5.1.3 zusammengefasst; die Auswertung der Ne/Ar-Filme erfolgt exemplarisch in detaillierter Weise. Bei allen Experimenten mit Ne/Ar-Mischungen beträgt die Gastemperatur  $T_{\text{Gas}} = 50 \text{ K}$ .

### 5.1.1 Variation der Kondensationstemperatur

In Abbildung 5.1 ist der Desorptionsprozess eines Ne/Ar-Films mit einer anfänglichen Neonkonzentration von  $x_{\text{A,Ne}} = 50 \%$  bei einer Kondensationstemperatur von  $T_{\text{Kon}} = 2,0 \text{ K}$  gezeigt. Der Verlauf der relativen Frequenzänderung weist vier charakteristische Stufen bei etwa 8 K, 12 K, 20 K und 30 K auf. Den Stufen ist eine kontinuierliche Frequenzzunahme überlagert, die in Abbildung 5.1 durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben ist. Oberhalb von 30 K ist der Frequenzverlauf flach und entspricht dem des unbedampften Bauteils. Die Desorptionstemperaturen von reinen Neon- und Argonfilmen liegen bei  $T_{\text{Ne}} = 8 \text{ K}$  bzw.  $T_{\text{Ar}} = 30 \text{ K}$  [Mei01]. Somit lassen sich diese Stufen eindeutig der Desorption von reinem Neon bzw. Argon zuordnen. Aus Abschnitt 3.1.3 ist bekannt, dass Tempereffekte und damit die Änderungen der elastischen Konstanten typischerweise um etwa zwei Größenordnungen kleiner sind als Effekte durch eine Massenabnahme. Sie können daher als Ursache für die beiden mittleren Stufen bei 12 K und 20 K ausgeschlossen werden. Aufgrund des Temperaturbereichs  $T < 30 \text{ K}$  liegt es nahe, dass dieses Verhalten in einer weiteren Desorption von Neon begründet ist. Der Frequenzhub der letzten Stufe ist etwa doppelt so groß wie die Summe der ersten drei Frequenzhübe und der kontinuierlichen Zunahme.

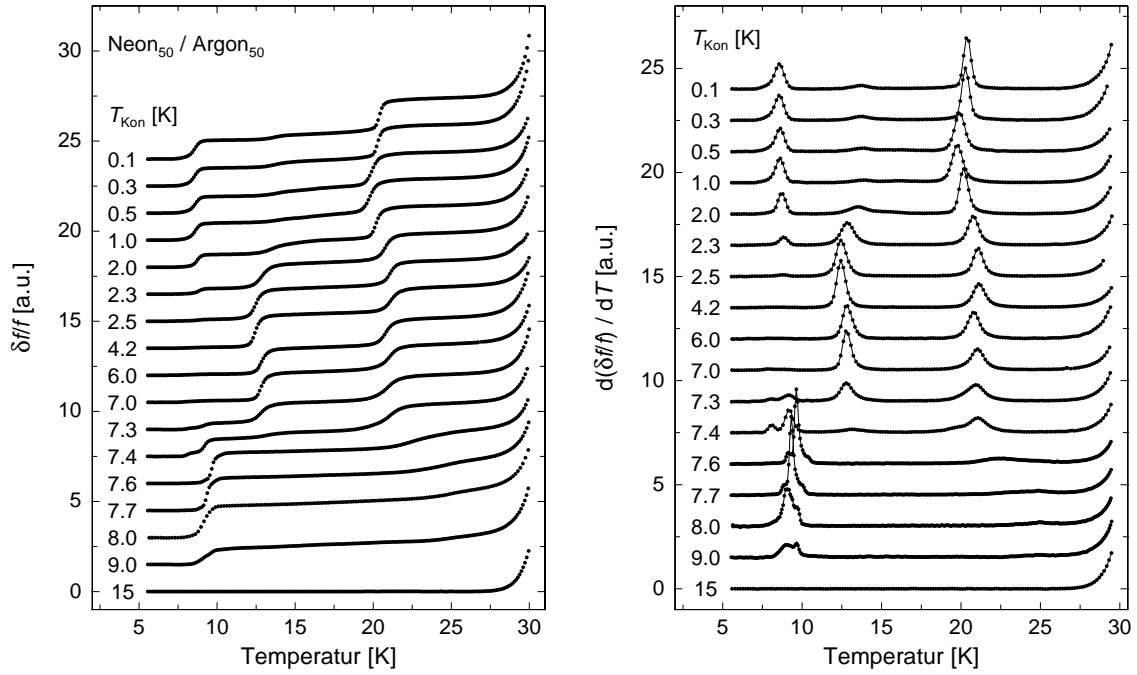


**Abb. 5.1:** Frequenzänderung während der Desorption eines Ne/Ar-Films. Die Kondensationstemperatur des Films mit gleichen Anteilen beider Komponenten beträgt 2,0 K. Es treten vier charakteristische Stufen und eine kontinuierliche Frequenzzunahme auf (durch die gestrichelte Linie exemplarisch zwischen der zweiten und dritten Stufe hervorgehoben).

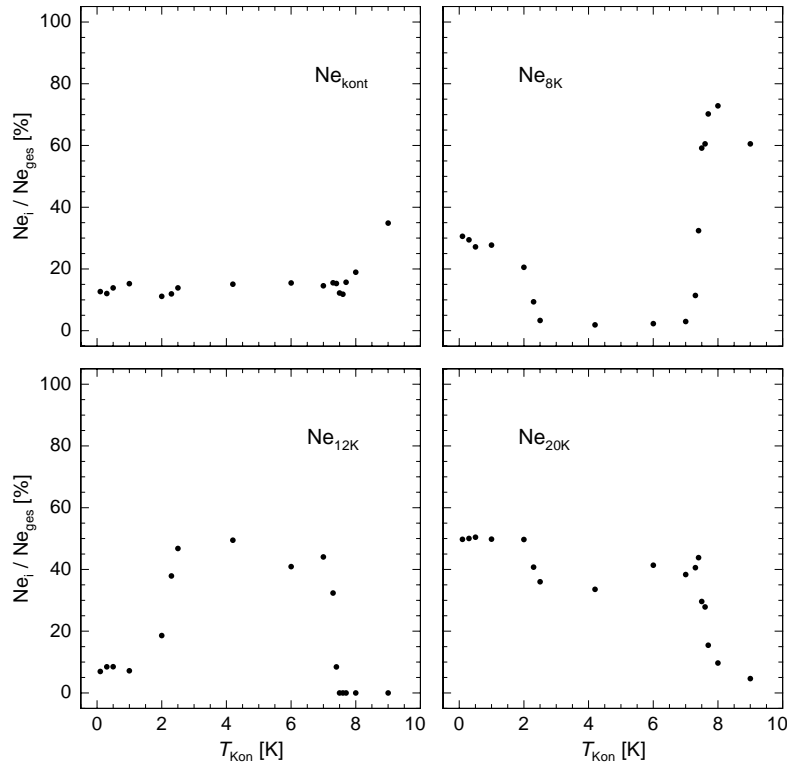
Dies lässt sich aus dem Massenverhältnis von Argon und Neon in ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung von  $m_{\text{Ar}}/m_{\text{Ne}} = 1,98$  erklären. Aus Gleichung 3.18 folgt hiermit, dass die erwartete Frequenzzunahme bei der Argondesorption etwa doppelt so hoch ist wie die der gesamten Neondesorption. Dies bestätigt, dass bei der Kondensation tatsächlich ein Film aus gleichen Neon- und Argonanteilen auf dem Oberflächenwellensensor aufwächst.

In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse weiterer Messungen an Filmen mit gleichen Neon- und Argonmengen bei unterschiedlichen Kondensationstemperaturen gezeigt. In der linken Darstellung ist die relative Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die rechte Abbildung zeigt die Ableitung der Messgröße nach der Temperatur, was aufgrund der konstanten Heizrate des Bauteils der Desorptionsrate des Films entspricht. Die einzelnen Datensätze sind in diesen Diagrammen wie auch im weiteren Verlauf der Arbeit zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander verschoben. Außerdem ist von der Argondesorption bei 30 K, die von der gewählten Kondensationstemperatur unabhängig ist, nur der Beginn der ansteigenden Flanke zu sehen. Die in den differenziellen Auftragungen eingezeichneten Verbindungslinien der Datenpunkte dienen der optischen Führung. Bei Kondensationstemperaturen  $T_{\text{Kon}} > 4,2 \text{ K}$  werden die Filme vor dem Desorptionsprozess zunächst auf 4,2 K abgekühlt. Des Weiteren ist für  $T_{\text{Kon}} \geq 7,3 \text{ K}$  zu berücksichtigen, dass schon während des Aufdampfens ein nicht unerheblicher Teil des Neons wieder desorbiert bzw. auf der Substratoberfläche erst gar nicht adsorbiert wird. Bei einer Kondensationstemperatur von 15 K wird kein Neon im Film gebunden.

Abbildung 5.2 verdeutlicht, dass die Desorptionsprozesse ein komplexes Verhalten



**Abb. 5.2:** Relative Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) beim Desorbieren von Ne/Ar-Filmen mit gleichen Anteilen beider Komponenten. Die einzelnen Kurven sind mit den jeweiligen Kondensationstemperaturen gekennzeichnet. Zur besseren Übersicht ist die Argondesorption bei 30 K nur ansatzweise dargestellt.



**Abb. 5.3:** Relative Neonanteile  $Ne_i / Ne_{ges}$  in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur  $T_{Kon}$ . Der Index steht jeweils für „kont“, „8 K“, „12 K“ bzw. „20 K“.

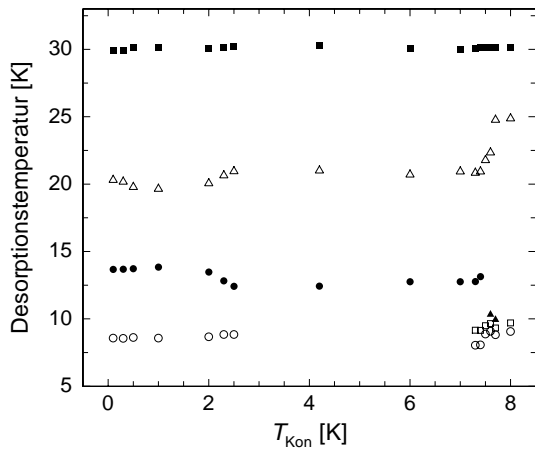
zeigen. Insbesondere weisen die einzelnen Stufenhöhen eine empfindliche Abhängigkeit von der gewählten Kondensationstemperatur auf. Eine quantitative Auswertung dieser Beobachtung lässt sich mit Hilfe der Größen

$$\frac{Ne_{\text{kont}}}{Ne_{\text{ges}}} := \frac{\text{kontinuierlich desorbierender Neonanteil}}{\text{Gesamtneonanteil des Films}} \quad , \quad (5.1)$$

$$\frac{Ne_{8K}}{Ne_{\text{ges}}} := \frac{\text{bei 8 K desorbierender Neonanteil}}{\text{Gesamtneonanteil des Films}} \quad (5.2)$$

durchführen. Analoge Definitionen werden für die 12 K- und die 20 K-Stufe eingeführt. Abbildung 5.3 stellt diese Größen in Abhängigkeit der Kondensationstemperatur dar. Der Index steht hierbei für „kont“, „8 K“, „12 K“ und „20 K“. Zur Bestimmung der Stufenhöhen wird der kontinuierliche Desorptionsanteil von den gemessenen Frequenzverläufen abgezogen. Der Fehler liegt für die einzelnen Anteile  $Ne_i/Ne_{\text{ges}}$  somit bei einem Wert von ungefähr 1 %. Die charakteristischen Merkmale im Desorptionsverhalten der Gemische können anhand von Abbildung 5.3 diskutiert werden. Der kontinuierliche Anteil trägt bei nahezu allen Filmen mit etwa 15 % zur Neondesorption bei. Die 8 K-Desorptionsstufe liegt bei Kondensationstemperaturen unterhalb von 2 K bei ungefähr 30 %. Im Bereich  $2,5 \text{ K} \leq T_{\text{Kon}} \leq 7 \text{ K}$  verschwindet sie fast vollständig, um für  $T_{\text{Kon}} > 7 \text{ K}$  zu dominieren. Wie aus dem rechten Teil von Abbildung 5.2 ersichtlich, spaltet die Stufe außerdem in diesem Bereich in bis zu drei Einzelstufen auf. In Abbildung 5.3 ist nur der über diese Mehrfachstruktur integrierte Anteil berücksichtigt. Die 12 K-Stufe verhält sich komplementär zur 8 K-Stufe. Sie tritt erst bei Kondensationstemperaturen oberhalb von 2 K auf, trägt mit maximal 50 % zur Neondesorption bei und verschwindet oberhalb von  $T_{\text{Kon}} = 7 \text{ K}$  abrupt. Die 20 K-Stufe hingegen zeigt sich — bis auf das Absinken bei  $T_{\text{Kon}} = 2 \text{ K}$  um etwa 15 % — unabhängig von der Kondensationstemperatur und verschwindet langsam oberhalb von ungefähr 7 K. Betrachtet man die Ergebnisse aus den Messungen für  $T_{\text{Kon}} \leq 1 \text{ K}$  wird deutlich, dass eine weitere Erniedrigung der Kondensationstemperatur keinen merklichen Einfluss auf den Desorptionsprozess der Ne/Ar-Gemische ausübt. Alle Filme bei diesen Präparationsbedingungen zeigen im Wesentlichen den gleichen Verlauf.

Die differenzielle Auftragung des Frequenzverlaufs (rechtes Diagramm in Abbildung 5.2) verdeutlicht, dass auch die verschiedenen Desorptionstemperaturen des Neons von der Kondensationstemperatur abhängen. Insbesondere zeigt die 8 K-Stufe im Bereich  $7 \text{ K} \leq T_{\text{Kon}} \leq 9 \text{ K}$  eine Mehrfachstruktur. In Abbildung 5.4 sind die Temperaturen der Argon- und aller Neondesorptionen in Abhängigkeit von  $T_{\text{Kon}}$  aufgetragen. Die einzelnen Werte sind durch die Maxima der differenziellen Auftragung, d.h. durch die Wendepunkte der Stufen definiert. Die Desorptionstemperatur für Argon wird bei einer Abdampftrate von etwa 1 nm/min festgelegt, da der Desorptionsprozess bei dieser Stufe endet. Die Genauigkeit dieses Verfahrens liegt bei etwa 0,1 K. Abbildung 5.4 zeigt, dass die Kondensationstemperatur der Gemische offenbar einen

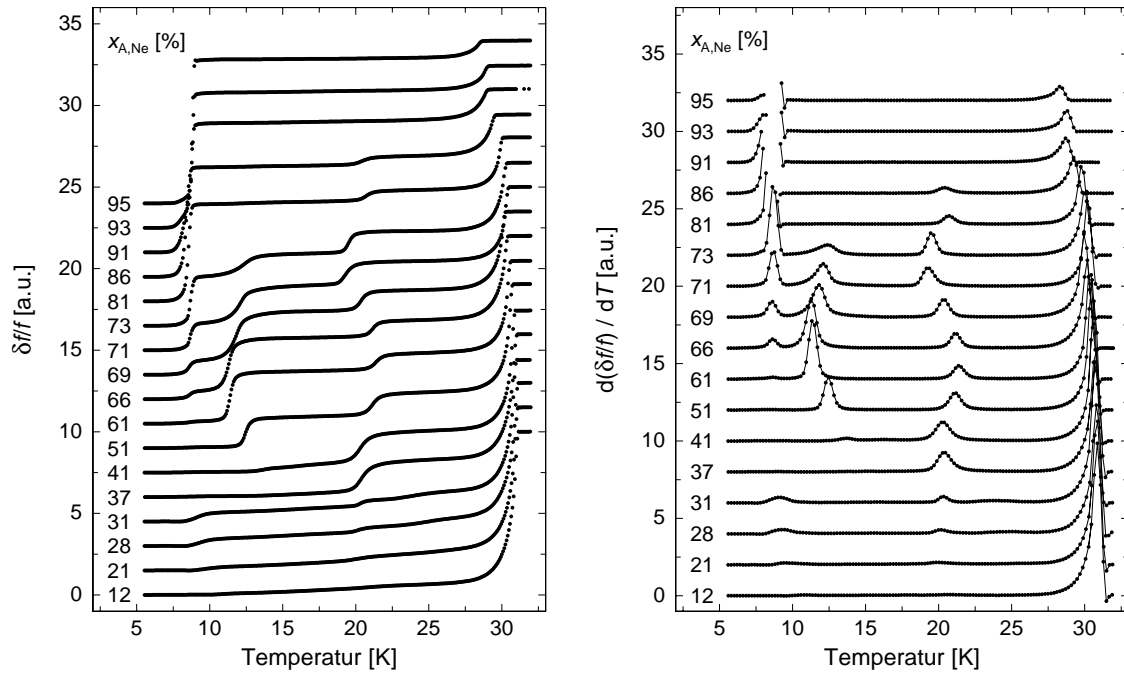


**Abb. 5.4:** Abhängigkeit der Desorptionstemperatur der jeweiligen Stufen von der Kondensationstemperatur.

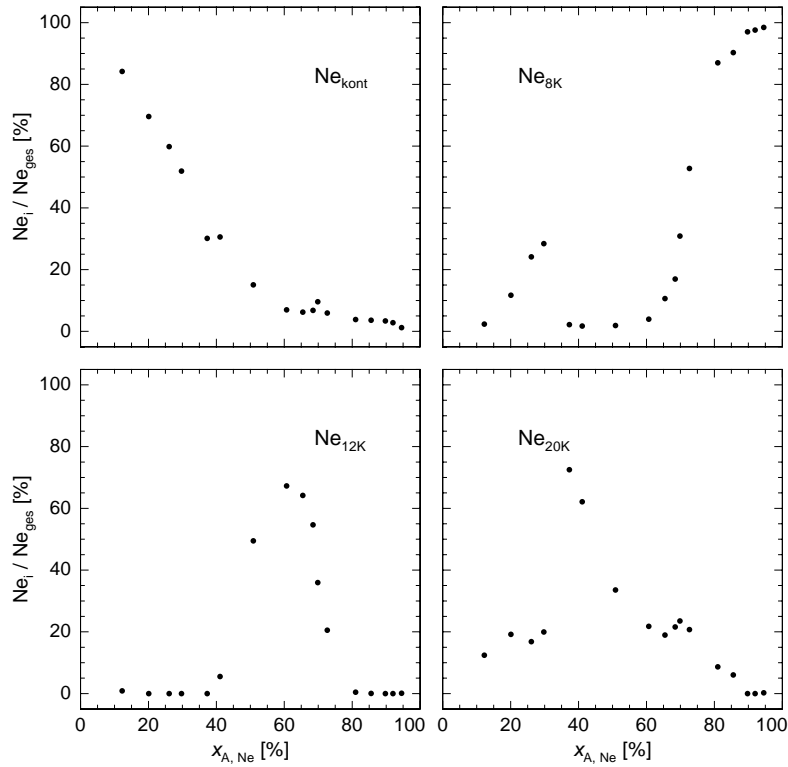
großen Einfluss auf die Temperaturen hat bei denen Neon den Film verlässt. Dies gilt insbesondere für die 12 K- und die 20 K-Stufe. Für  $0,1 \text{ K} \leq T_{\text{Kon}} \leq 7 \text{ K}$  ist der Verlauf dieser Desorptionstemperaturen komplementär zueinander. Dann verschwindet die 12 K-Stufe abrupt, während die bei höheren Temperaturen liegende Desorptionsstufe auf einen Wert von knapp 25 K ansteigt. Die Temperatur der Argondesorption bei 30 K zeigt dagegen keine signifikante Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur.

### 5.1.2 Variation des Mischungsverhältnisses

In Abbildung 5.5 sind die Messergebnisse von Desorptionsprozessen dargestellt, bei denen die Präparation der Filme bei einer konstanten Kondensationstemperatur von 4,2 K aber mit verschiedenen anfänglichen Neonkonzentrationen  $x_{\text{A,Ne}}$  erfolgt. Im rechten Teil ist die entsprechende Ableitung nach der Temperatur aufgetragen. Bei den Datensätzen sind zur besseren Übersicht in der differentiellen Darstellung die Spitzen der 8 K-Stufe abgeschnitten. Analog zu den Betrachtungen in Abschnitt 5.1.1 zeigt sich auch hier, dass die Frequenzhübe der einzelnen Neondesorptionen stark von den Präparationsbedingungen — in diesem Fall von der Filmkomposition — abhängen. Die Diskussion der Abdampfprozesse lässt sich anhand von Abbildung 5.6 führen, in der die relativen Stufenhöhen  $\text{Ne}_i/\text{Ne}_{\text{ges}}$  sowie der kontinuierliche Anteil in Abhängigkeit von der Anfangsneonkonzentration  $x_{\text{A,Ne}}$  aufgetragen sind. Bei kleinen anfänglichen Neonkonzentrationen ist die Ausbildung von Stufen weitgehend unterdrückt und das Neon verlässt den Film in einem kontinuierlichen Desorptionsvorgang. Zu höheren Konzentrationen ( $x_{\text{A,Ne}} > 50 \%$ ) fällt  $\text{Ne}_{\text{kont}}/\text{Ne}_{\text{ges}}$  auf weniger als 10 % ab. In diesem Konzentrationsbereich dominiert das stufenförmige Abdampfen von Neon das Desorptionsverhalten der Filme. Da die 8 K-Stufe zunächst schwach ausgebildet ist, steigt der Wert für  $\text{Ne}_{8\text{K}}/\text{Ne}_{\text{ges}}$  bei niedrigen Konzentrationen nur auf etwa 30 % an. Oberhalb von etwa 35 % trägt die 8 K-Stufe fast nicht mehr zur Neondesorption bei, hingegen tritt die 20 K-Stufe mit einem Anteil von über 70 % in Erscheinung.

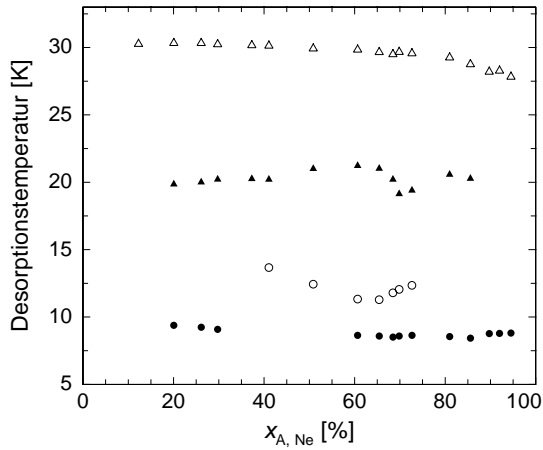


**Abb. 5.5:** Frequenzänderung bzw. deren Ableitung nach der Temperatur während der Desorption von Ne/Ar-Filmen mit verschiedenen Anfangsneonkonzentrationen  $x_{A,Ne}$ . Die Kondensationstemperatur beträgt  $T_{Kon} = 4,2$  K. Zur besseren Übersicht sind die Spitzen der Maxima bei der 8 K-Stufe teilweise abgeschnitten.



**Abb. 5.6:** Relative Neonanteile  $Ne_i/Ne_{ges}$  in Abhängigkeit von der Anfangsneonkonzentration  $x_{A,Ne}$ . Der Index steht jeweils für „kont“, „8 K“, „12 K“ bzw. „20 K“.

Mit zunehmender Neonkonzentration sinkt der Wert für  $\text{Ne}_{20\text{K}}/\text{Ne}_{\text{ges}}$  kontinuierlich ab, um für große Neonanfangskonzentrationen ( $x_{\text{A,Ne}} > 90\%$ ) vollständig zu verschwinden. Die Größe  $\text{Ne}_{12\text{K}}/\text{Ne}_{\text{ges}}$  steigt oberhalb von 40 % stark an, durchläuft ein Maximum bei etwa 60 % und sinkt für Konzentrationen über 80 % auf null ab. Mit dem Absinken der 12 K-Stufe beginnt die 8 K-Stufe anzuwachsen, um schließlich bei hohen Konzentrationen zu dominieren.



**Abb. 5.7:** Abhängigkeit der Desorptionstemperaturen der jeweiligen Stufen von der Anfangsneonkonzentration.

Die Abhängigkeit der Temperaturen der einzelnen Desorptionsstufen von der Anfangsneonkonzentration ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Temperatur der 8 K-Stufe liegt bei hohen Neonkonzentrationen konstant bei etwa 8,5 K und steigt bei niedrigeren Konzentrationen leicht an. Die zweite Desorptionsstufe tritt nur bei mittleren Neonkonzentrationen ( $40\% \leq x_{\text{A,Ne}} \leq 75\%$ ) auf. Die zugehörige Desorptionstemperatur zeigt hier aber eine besonders starke Konzentrationsabhängigkeit. Von einem minimalen Wert von 11,3 K bei ungefähr 65 % steigt sie bis auf 14,0 K bei 40 % an. Auch die Temperatur der 20 K-Stufe zeigt eine deutliche Abhängigkeit von  $x_{\text{A,Ne}}$ . Insbesondere bildet sich bei etwa 70 % ein deutlich sichtbares Minimum bei einem Wert von etwa 19,3 K aus. Die Desorptionsstufe variiert zwischen diesem kleinsten Wert und einem Maximum von 21,3 K bei etwa 60 %. Zunächst überraschend zeigt auch die Temperatur der Argondesorption eine deutliche Abhängigkeit von der Anfangsneonkonzentration. Zu großen Neonüberschüssen tritt die Stufe zunehmend bei niedrigeren Temperaturen auf. Dieser Effekt erklärt sich dadurch, dass bei einer großen anfänglichen Neonkonzentration nur ein poröses Argongerüst mit einer stark reduzierten Anzahl nächster Nachbarn zurückbleibt. Der Film besitzt somit eine große (innere) Oberfläche und den Argonatomen stehen eine Vielzahl von Kanälen zur Verfügung über die sie den Film schon bei niedrigeren Temperaturen verlassen können.



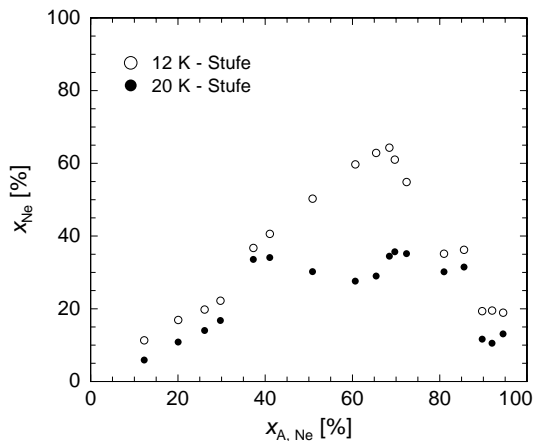
### 5.1.3 Zusammenfassendes Bild von Ne/Ar-Mischungen

Die in den letzten beiden Abschnitten gezeigten Messreihen verdeutlichen, dass die Desorption des Neonanteils aus den Ne/Ar-Filmen stark von den Präparationsbedingungen abhängt. Die erste Desorptionsstufe bei 8 K kann auf das Abdampfen von Atomen aus einer reinen Neonphase zurückgeführt werden. Des Weiteren desorbieren Neonatome über einen weiten Temperaturbereich kontinuierlich. Insbesondere bei Filmen mit einer geringen anfänglichen Neonkonzentration deutet dies auf die Ausbildung eines Argonfestkörpers hin, welcher Neon als substitutionelle Fremdatome enthält. Abhängig von der Anzahl und Bindungsstärke der nächsten Nachbarn verlassen die Neonatome den Film bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Auftreten zweier weiterer Frequenzhübe, deren Desorptionstemperaturen zwischen denen reiner Neon- bzw. Argonfilme liegen und die über einen großen Bereich von Präparationsbedingungen existieren, wird nachfolgend diskutiert.

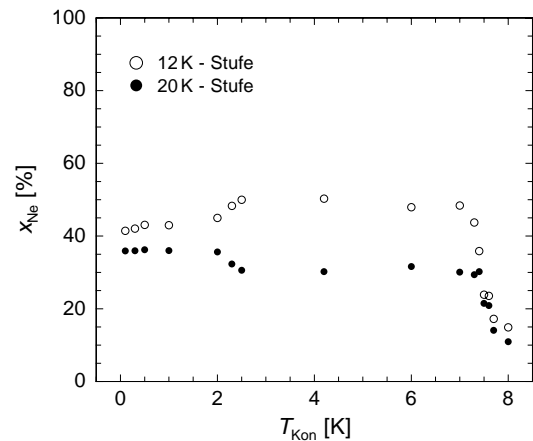
Bei einem Desorptionsvorgang nimmt die Neonkonzentration im Film mit zunehmender Temperatur des Substrats ab. Für einen sinnvollen Vergleich der Stufenhöhen und Desorptionstemperaturen muss daher die verbliebene Neonkonzentration  $x_{\text{Ne}}$  im Film unmittelbar *vor* der jeweiligen Desorptionsstufe ermittelt werden:

$$x_{\text{Ne}} := \frac{\text{Neonanteil vor jew. Desorptionsstufe}}{\text{Restfilm}} \quad (5.3)$$

Abbildung 5.8 zeigt die Abhängigkeit der Größe  $x_{\text{Ne}}$  von der anfänglichen Neonkonzentration  $x_{\text{A,Ne}}$  (siehe Abschnitt 5.1.2) vor der 12 K- und der 20 K-Stufe. Aus Abbildung 5.8 wird deutlich, dass  $x_{\text{Ne}}$  vor der 12 K-Stufe zunächst mit der Anfangskonzentration anwächst, einen maximalen Wert von  $x_{\text{Ne}} \simeq 65\%$  erreicht und wieder



**Abb. 5.8:** Neonkonzentration direkt vor der 12 K- bzw. der 20 K-Stufe in Abhängigkeit von der Anfangsneonkonzentration der Messungen aus Abschnitt 5.1.2.



**Abb. 5.9:** Neonkonzentration unmittelbar vor der 12 K- bzw. der 20 K-Stufe in Abhängigkeit von  $T_{\text{Kon}}$  der in Abschnitt 5.1.1 gezeigten Messungen.

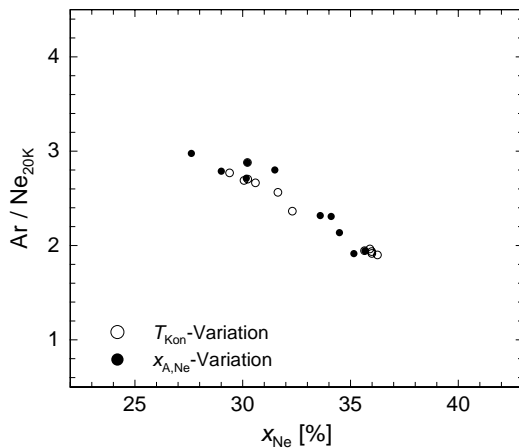
abfällt, obwohl der angebotene Neonüberschuss immer größer wird. Der im Film verbliebene Neonanteil vor der 20 K-Stufe steigt ebenfalls mit  $x_{\text{A,Ne}}$  an, sättigt aber bei einem Wert von etwa  $x_{\text{Ne}} \simeq 35\%$ , bevor er bei hohen Anfangskonzentrationen aufgrund der Zunahme der 8 K-Stufe absinkt. In Abbildung 5.9 ist  $x_{\text{Ne}}$  in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur (siehe Abschnitt 5.1.1) gezeigt. Wegen der konstanten Anfangsneonkonzentration von  $x_{\text{A,Ne}} = 50\%$  sind die Abhängigkeiten hier weniger stark entwickelt, insbesondere kann  $x_{\text{Ne}}$  vor der 12 K-Stufe die Marke von 50 % nicht überschreiten. Die Neonkonzentration vor der 20 K-Stufe liegt bei etwa 35 % und ändert sich bis zu Kondensationstemperaturen von 7 K nur schwach. Das Verhalten ist komplementär zur 12 K-Stufe. Oberhalb von 7 K nimmt  $x_{\text{Ne}}$  vor beiden Stufen ab, zum einen wegen der Dominanz der Mehrfachdesorption bei 8 K, zum anderen wegen der verminderten Anzahl von Neonatomen, die bei diesen Kondensationstemperaturen auf dem Substrat adsorbiert werden.

Abbildung 5.8 verdeutlicht, dass der Neonanteil vor der 12 K-Stufe offenbar nicht höher als 65 % sein kann. Der Wert vor der 20 K-Stufe liegt hingegen im Bereich von etwa 35 %. Dies deutet darauf hin, dass sich in den Filmen stöchiometrische Konfigurationen der Form  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  mit einem maximalen Neonanteil von etwa 67 % und  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  mit einem maximalen Neonanteil von knapp über 33 % ausbilden, die sich bei 12 K bzw. 20 K auflösen.

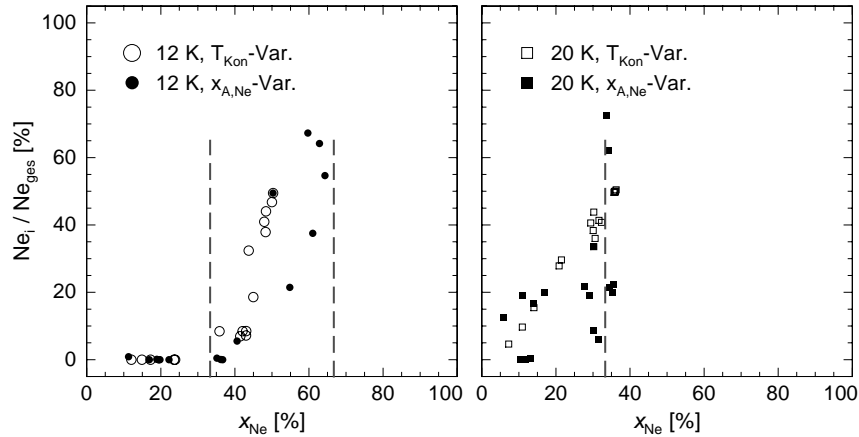
Dass es sich bei der 20 K-Stufe tatsächlich um den Auflösungsprozess einer  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur handelt, wird durch das in Abbildung 5.10 dargestellte Verhältnis

$$\frac{\text{Ar}}{\text{Ne}_{20\text{K}}} := \frac{\text{Argonanteil des Films}}{\text{bei 20 K desorbierender Neonanteil}} \quad (5.4)$$

gestützt. In diesem Diagramm sind die aus beiden Messreihen ermittelten  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$ -Verhältnisse gegenüber  $x_{\text{Ne}}$  aufgetragen. Bei dem Sättigungswert der angenommenen  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Phase von etwa  $x_{\text{Ne}} \simeq 36\%$  beträgt das Verhältnis  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}} \simeq 2$ , d.h. es ist etwa doppelt so viel Argon wie Neon im Film enthalten. Zu kleineren Werten von  $x_{\text{Ne}}$  steigt das Verhältnis an, da in diesem Fall immer ein Überschuss an Argonatomen



**Abb. 5.10:** Verhältnis  $\text{Ar}/\text{Ne}_{20\text{K}}$  in Abhängigkeit von der Neonkonzentration unmittelbar vor der 20 K-Stufe für die beiden durchgeführten Messreihen.

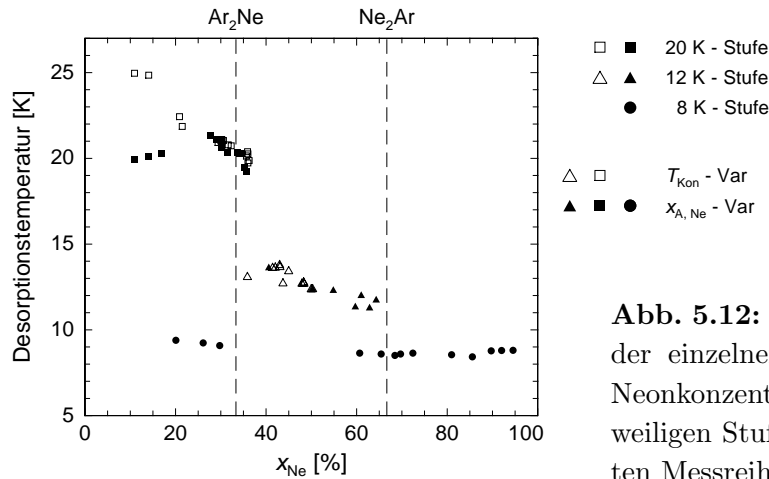


**Abb. 5.11:** Relative Neonanteile der Desorptionsstufen bei 12 K und 20 K in Abhängigkeit von der Neonkonzentration  $x_{\text{Ne}}$  für die durchgeführten Messreihen. Die gestrichelten Linien bei 33,3 % bzw. 66,7 % markieren die Neonkonzentrationen für feste Stöchiometrien der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  bzw.  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ .

im Film vorhanden ist.

In Abbildung 5.11 sind die relativen Anteile der Desorptionsstufen bei 12 K und 20 K in Abhängigkeit von  $x_{\text{Ne}}$  für beide Messreihen dargestellt. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen markieren die Neonkonzentrationen von 33,3 % bzw. 66,7 %. Für  $x_{\text{Ne}} < 33,3\%$  gibt es keine Desorption bei 12 K. Neonanteile, die zunächst möglicherweise in einer  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ -Phase gebunden sind, können vollständig von einer  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Konfiguration aufgenommen werden. Erst bei höheren Konzentrationen tritt ein Überschuss an Neon auf, der bei etwa 12 K desorbiert. Bei etwa  $x_{\text{Ne}} \simeq 65\%$  enden die Datenpunkte, da direkt vor der 12 K-Stufe offenbar kein Film existiert, der mehr als 66,7 % Neon enthält. Entsprechend sollte der maximale Anteil an gebundenem Neon etwa 33 % betragen, was sich in dem abrupten Ende der Datenpunkte widerspiegelt. Die Grenze ist allerdings vermutlich durch kontinuierlich desorbierendes Neon etwas aufgeweicht und liegt dadurch bei etwa 36 %. Zusätzlich zu der von Meier *et al.* [Mei01, Mei02] bei Kondensationstemperaturen von 1 K gefundenen  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur tritt über einen weiten Bereich von Präparationsparametern eine Filmkonfiguration der Stöchiometrie  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  auf, die sich bei etwa 12 K auflöst. Während die  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur weitgehend unempfindlich auf die gewählten Aufdampfbedingungen reagiert, ist für das Auftreten der 12 K-Stufe der Einfluss der Kondensationstemperatur von entscheidender Bedeutung. Erst ab einer Mindesttemperatur von  $T_{\text{Kon}} = 2\text{ K}$  erscheint diese Stufe und existiert bis zu Kondensationstemperaturen, die in der Nähe der Desorptionstemperatur von reinem Neon liegen.

In Abbildung 5.12 ist die Abhängigkeit der einzelnen Neondesorptionstemperaturen von der im Film verbliebenen Neonkonzentration vor der jeweiligen Stufe dargestellt.



**Abb. 5.12:** Abhängigkeit der Temperatur der einzelnen Desorptionsstufen von der Neonkonzentration unmittelbar vor der jeweiligen Stufe für die beiden durchgeführten Messreihen.

Auch in diesem Diagramm kennzeichnen die gestrichelten Linien bei  $x_{\text{Ne}} = 33,3\%$  und  $x_{\text{Ne}} = 66,7\%$  die Neonkonzentrationen für feste Stöchiometrien der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  bzw.  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ . Der Existenzbereich der 20 K-Stufe erstreckt sich bis zu Werten von  $x_{\text{Ne}} \simeq 36\%$ . Die minimale Desorptionstemperatur beträgt an dieser Stelle etwa 19,3 K und steigt mit abnehmender Konzentration zunächst an. Dies ist durch den zunehmenden Argonüberschuss bedingt, der zu einer Stabilisierung des Festkörpers und somit zu einer Erhöhung der Bindungsenergie der Neonatome führt. Bei kleinen Neonkonzentrationen ( $x_{\text{Ne}} < 25\%$ ) weichen die Messungen deutlich voneinander ab. Während die Desorptionstemperatur der konzentrationsabhängigen Messreihe leicht sinkt, steigt sie bei der kondensationstemperaturabhängigen auf fast 25 K an. Die 12 K-Stufe tritt im Konzentrationsbereich zwischen 33,3 % und 66,7 % auf. Die Desorptionstemperatur beträgt im Bereich der maximalen Konzentrationen weniger als 12 K. Auffällig ist der Anstieg bis auf 14 K bei sinkender Neonkonzentration, was sich auf den zunehmenden Argonüberschuss zurückführen lässt. Die Desorptionstemperatur der 8 K-Stufe liegt bei hohen Neonkonzentrationen konstant bei etwa 8 K. Im Konzentrationsbereich  $35\% < x_{\text{Ne}} < 60\%$  ist die Stufe der gezeigten konzentrationsabhängigen Messreihe nicht mehr vorhanden. Bei niedrigeren Werten von  $x_{\text{Ne}}$  steigt die Temperatur bis auf knapp 10 K an. Auch hier spielt der zunehmende Argonüberschuss eine wichtige Rolle. Die Neonatome werden von einer dichteren Argonmatrix umschlossen, die bei diesen Temperaturen noch unbeweglich ist. Ein Entweichen ist somit erst bei höheren Temperaturen möglich.

Die Diskussion der beobachteten Temperaturwerte der Desorptionsstufen von 12 K und 20 K erfolgt gemeinsam mit den Resultaten von Ne/Kr- sowie Ne/Xe-Gemischen in Abschnitt 5.3.

## 5.2 Neon/Krypton- und Neon/Xenon-Gemische

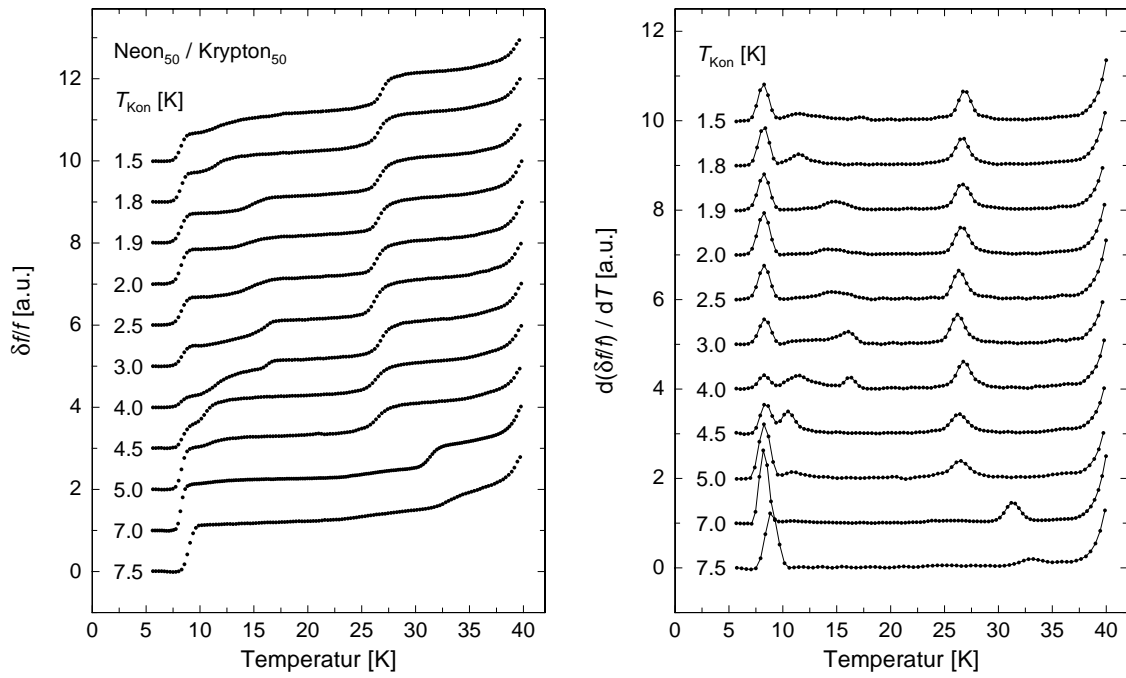
Die in Ne/Ar-Filmen gefundenen stufenförmigen Desorptionsverläufe deuten auf die Ausbildung von Konfigurationen der Form  $\text{Ar}_2\text{Ne}$  und  $\text{Ne}_2\text{Ar}$  hin. Aus dem komplexen Abdampfverhalten ergibt sich die naheliegende Fragestellung, ob es auch in Filmen mit anderen Mischungspartnern zur Ausbildung von stöchiometrischen Konfigurationen kommt und welche Form diese haben. Insbesondere wird der Einfluss des Größen- und des Potenzialtiefenverhältnisses der Edelgasmischungen untersucht. Nach den Ne/Ar-Mischungen ( $\eta = 0,82$ ,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,30$ ) folgt das Studium der Desorptionvorgänge in Ne/Kr- ( $\eta = 0,78$ ,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,23$ ) und Ne/Xe-Mischungen ( $\eta = 0,71$ ,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,16$ ).

Die Darstellung der Messergebnisse ist an die des vorhergehenden Abschnittes angelehnt. Zunächst werden Ne/Kr-Filme mit fester Neonkonzentration  $x_{\text{A,Ne}} = 50\%$  vorgestellt, deren Präparation bei verschiedenen Kondensationstemperaturen erfolgt, im Anschluss Ne/Kr-Filme bei gleicher Kondensationstemperatur ( $T_{\text{Kon}} = 4\text{ K}$ ) aber unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Danach werden die Messreihen zusammengefasst. Am Ende des Abschnitts werden Desorptionsexperimente mit Ne/Xe-Mischungen präsentiert und besprochen.

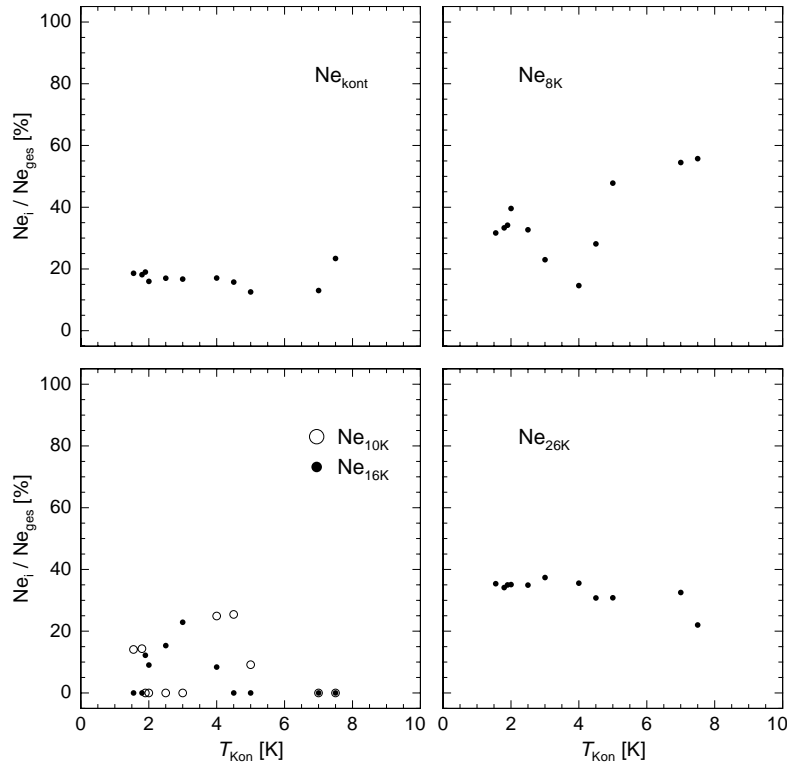
Bei der Präparation der Ne/Kr-Filme beträgt die Gastemperatur  $T_{\text{Gas}} = 75\text{ K}$ , um ein Ausfrieren von Krypton zu vermeiden. Unmittelbar nach dem Aufdampfen werden die Filme auf  $1,2\text{ K}$  abgekühlt.

### 5.2.1 Variation der Kondensationstemperatur bei Ne/Kr-Gemischen

Abbildung 5.13 zeigt die Ergebnisse der Desorptionsexperimente an Ne/Kr-Mischungen mit gleichen Anteilen Neon und Krypton bei unterschiedlichen Kondensationstemperaturen. Im linken Diagramm sind die Frequenzgänge der einzelnen Filme und im rechten Bild deren Ableitung nach der Temperatur dargestellt. In Abbildung 5.13 ist aus Gründen der Übersicht nur der Ansatz der Kryptondesorption zu sehen. Die jeweiligen Frequenzänderungen durch abdampfendes Neon bzw. Krypton skalieren wieder im Verhältnis ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung  $m_{\text{Kr}}/m_{\text{Ne}} = 4,15$  und sind mit den gewählten Präparationsparametern der Filme konsistent. Die Gemische aus Neon und Krypton zeigen ebenfalls ein stufenförmiges Abdampfverhalten. Allerdings sind die jeweiligen Desorptionstemperaturen gegenüber denjenigen der Ne/Ar-Mischungen verschoben. In den Ne/Kr-Gemischen treten die charakteristischen Stufen bei etwa  $8\text{ K}$ ,  $26\text{ K}$  und  $42\text{ K}$  auf. Zwischen  $10\text{ K}$  und  $16\text{ K}$  zeigen die Filme ein erstaunliches Verhalten. Die Ausbildung von Frequenzhüben in diesem Temperaturbereich hängt offenbar sensitiv von der gewählten Kondensationstemperatur ab. Eine eingehendere Diskussion dieser Auffälligkeit erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt. Die Desorptionstemperatur von  $42\text{ K}$  lässt sich dem Abdampf-



**Abb. 5.13:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) beim Desorbieren von Ne/Kr-Filmen mit gleichen Anteilen beider Komponenten. Die einzelnen Kurven sind mit den jeweiligen Kondensationstemperaturen gekennzeichnet. Zur besseren Übersicht ist die Kryptondesorption bei 42 K nur ansatzweise dargestellt.



**Abb. 5.14:** Relative Neonanteile  $Ne_i / Ne_{ges}$  in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur. Der Index steht jeweils für „kont“, „8 K“, „10 K“, „16 K“ bzw. „26 K“.

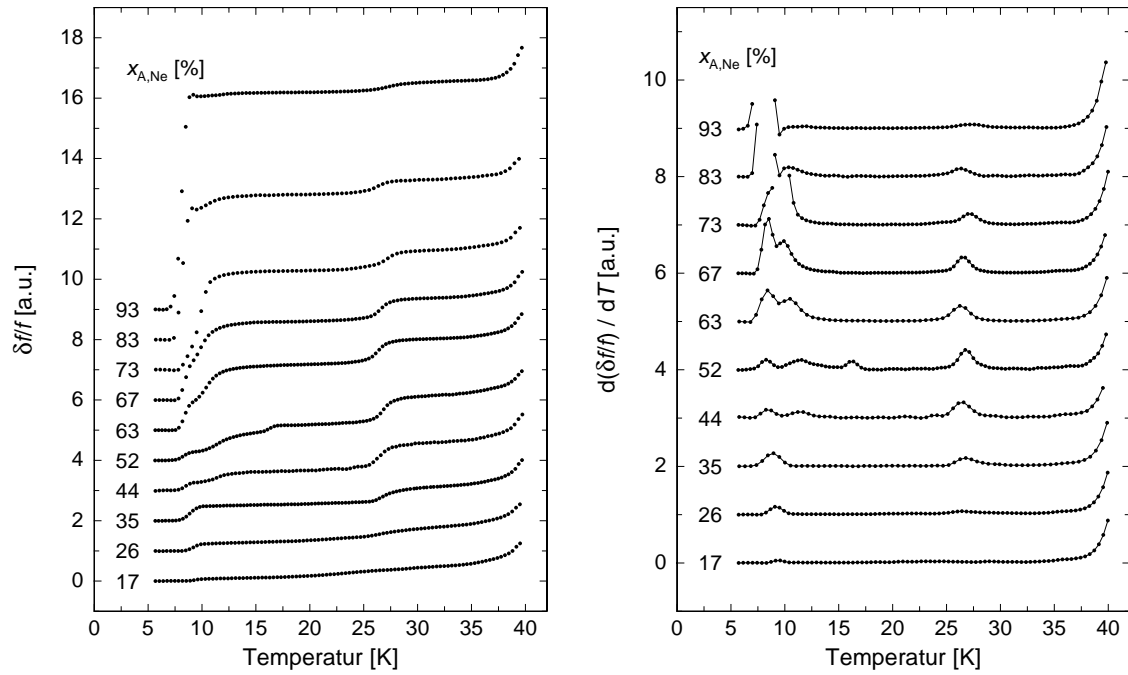
fen von Krypton zuordnen [Mei01]. Alle anderen Stufen beruhen auf der Desorption von Neon, wobei sich bei 8 K eine reine Neonphase auflöst und bei den anderen Frequenzhüben Neon aus einer Mischphase desorbiert.

Der auffälligste Unterschied zwischen den Frequenzverläufen der Ne/Kr-Filme besteht in der ausgeprägten Abhängigkeit der Höhen der einzelnen Stufen von der Kondensationstemperatur. Die Auswertung der Daten erfolgt gemäß Abschnitt 5.1.1, d.h. mit Hilfe zu Gleichungen 5.1 und 5.2 analogen Definitionen für die Anteile der einzelnen Neondesorptionsstufen. In Abbildung 5.14 sind die prozentualen Neonanteile in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur aufgetragen. An dieser Stelle soll nur auf die wesentlichen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den vorhergehenden Messungen an Ne/Ar-Gemischen hingewiesen werden, eine ausführlichere Diskussion der Ne/Kr-Filme findet man in der Arbeit [Net03]. Der kontinuierliche sowie der bei 26 K desorbierende Neonanteil sind weitgehend unabhängig von der Kondensationstemperatur.  $N_{\text{kont}}/N_{\text{ges}}$  ist mit etwa 20 % ähnlich groß wie in Ne/Ar-Mischungen, der Anteil  $N_{26\text{K}}/N_{\text{ges}}$  hingegen mit etwa 35 % deutlich reduziert. Auffällig ist, dass die 8 K-Stufe immer vorhanden ist und nicht vollständig verschwindet. Bei den einzelnen Frequenzverläufen in Abbildung 5.13 erkennt man eine Desorptionsstufe, die sich im Temperaturbereich zwischen 10 K und 16 K verschiebt. Bei  $T_{\text{Kon}} = 4$  K sind in diesem Bereich sogar zwei Stufen innerhalb eines Desorptionsprozesses vorhanden. Als Ursache liegen demzufolge unterschiedliche Filmkonfigurationen zu Grunde. Es bietet sich daher an, das Intervall in der Mitte zu teilen und die Stufen gemäß der kleinsten und größten auftretenden Desorptionstemperatur (d.h. 10 K bzw. 16 K) zu klassifizieren. Im Folgenden werden die Stufen gemäß dieser Einteilung unterschieden. Aus Abbildung 5.14 ist ersichtlich, dass die 10 K- und die 16 K-Stufe ein komplementäres Verhalten zeigen und fast immer wechselweise auftreten. Die Stufen sind bis zu einer Kondensationstemperatur von 5 K vorhanden und tragen dabei mit maximal 25 % zur Neondesorption bei. Im Vergleich zu Ne/Ar-Gemischen verschwindet die 10 K- bzw. 16 K-Stufe schon bei niedrigeren Kondensationstemperaturen und trägt weniger stark zur Neondesorption bei.

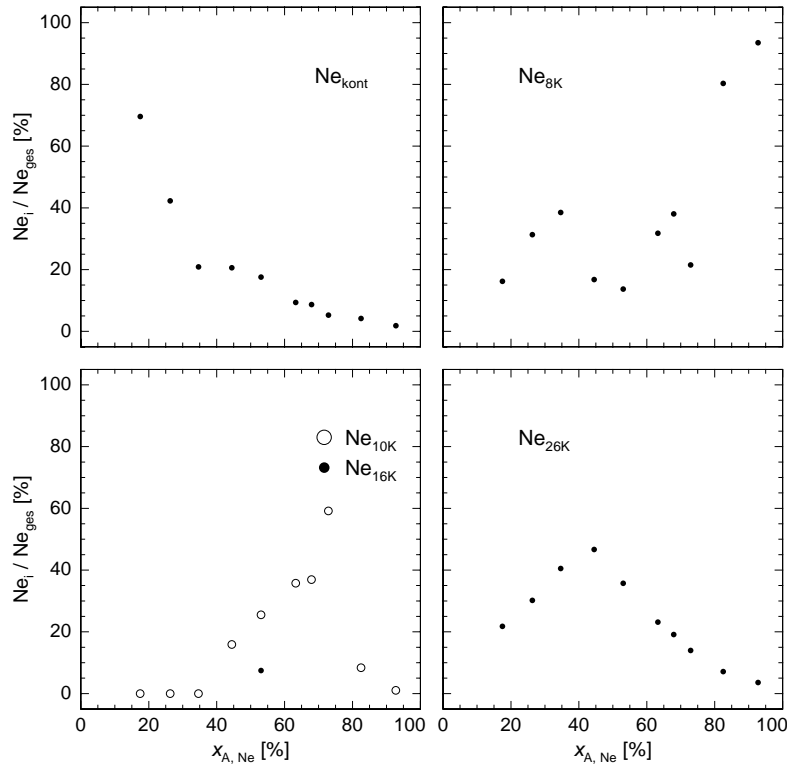
Weitere Hinweise auf das Desorptionsverhalten, insbesondere das Auftreten der 10 K- bzw. 16 K-Stufe, erhält man durch Variation der Zusammensetzung der Mischung bei fester Kondensationstemperatur. Die Ergebnisse dieser Messreihe werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

### 5.2.2 Variation des Ne/Kr-Mischungsverhältnisses

In Abbildung 5.15 ist die Frequenzänderung bzw. deren Ableitung nach der Temperatur beim Desorbieren von Ne/Kr-Filmen mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen der Komponenten dargestellt. Die Kondensationstemperatur der Filme beträgt  $T_{\text{Kon}} = 4$  K. Außerdem sind in Abbildung 5.16 die sich hieraus ergebenden rela-



**Abb. 5.15:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) beim Desorbieren von Ne/Kr-Filmen, präpariert mit unterschiedlichen Anfangsneonkonzentrationen bei  $T_{\text{Kon}} = 4$  K. Zur besseren Übersicht sind die Kryptonstufen nur angedeutet und die Spitzen der Neondesorption bei 8 K bzw. 10 K teilweise abgeschnitten.



**Abb. 5.16:** Relative Neonanteile in Abhängigkeit von der anfänglichen Neonkonzentration  $x_{\text{A,Ne}}$ . Der Index steht jeweils für „kont“, „8 K“, „10 K“, „16 K“ bzw. „26 K“.

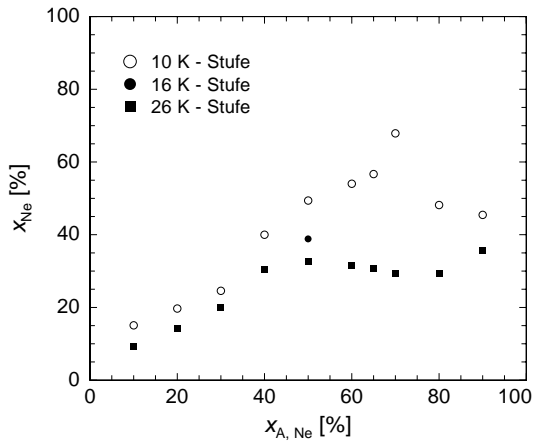


tiven Neonanteile der Stufen und der kontinuierlichen Desorption in Abhängigkeit von der Anfangsneonkonzentration  $x_{A,Ne}$  aufgetragen. Für Anfangskonzentrationen von bis zu etwa 30 % desorbiert Neon über einen weiten Temperaturbereich kontinuierlich aus dem Film. Wie in der kondensationstemperaturabhängigen Messreihe weist die 8 K-Stufe zwar nach anfänglichem Anstieg ein Minimum auf, verschwindet jedoch auch hier nicht vollständig. Ihr Anteil am gesamten Neonfrequenzhub bleibt mit mehr als 15 % stets vorhanden. Für hohe Anfangskonzentrationen ( $x_{A,Ne} > 90\%$ ) deutet sich das Verschwinden der Zwischenstufen an und es sind im Wesentlichen nur noch die 8 K- und die 42 K-Stufe vorhanden. Bei dieser Messreihe dominiert die 10 K-Stufe gegenüber der 16 K-Stufe, die ausschließlich bei einer anfänglichen Konzentration von 50 % auftritt. Der Frequenzhub der 10 K-Stufe hat ein Maximum bei  $x_{A,Ne} = 73\%$ . Der Anteil der 26 K-Stufe steigt langsam bis zu einem maximalen Wert von  $Ne_{26K}/Ne_{ges} \simeq 50\%$  bei  $x_{A,Ne} = 44\%$  an, um zu großen Neonkonzentrationen stetig abzunehmen.

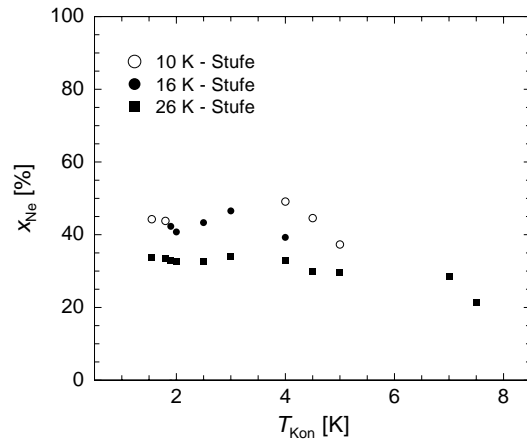
### 5.2.3 Zusammenfassendes Bild von Ne/Kr-Gemischen

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Messungen an Ne/Kr-Gemischen zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Desorptionsverhaltens von den gewählten Präparationsbedingungen. Analog zu Ne/Ar-Gemischen können die Stufen bei 10 K bzw. 16 K sowie 26 K als Indiz für die Ausbildung von geordneten Filmkonfigurationen gewertet werden, deren Bindung bei den genannten Temperaturen zerstört wird. Trägt man die im Film verbliebenene Neonkonzentration  $x_{Ne}$  vor den jeweiligen Desorptionsstufen (siehe Gleichung 5.3) gegen die Aufdampfparameter  $x_{A,Ne}$  und  $T_{Kon}$  auf, so ergeben sich die Abbildungen 5.17 und 5.18. Aufgrund der Existenz von drei verschiedenen Desorptionsstufen präsentiert sich ein komplexeres Bild als bei Ne/Ar-Gemischen. In Abbildung 5.17 erkennt man, dass die Neonanteile, die vor der 10 K- bzw. 26 K-Stufe noch im Film enthalten sind, zunächst mit wachsender Anfangskonzentration  $x_{A,Ne}$  ansteigen. Während  $x_{Ne}$  vor der 26 K-Stufe nur noch schwach im Bereich von etwa 33 % variiert, durchläuft  $x_{Ne}$  vor der 10 K-Stufe mit zunehmender Anfangskonzentration  $x_{A,Ne}$  einen maximalen Wert von etwa 67 %. In Abbildung 5.18 streuen die Werte von  $x_{Ne}$  vor der 10 K- bzw. 16 K-Stufe in ihren gesamten Existenzbereichen mit etwa  $\pm 5\%$  um einen Mittelwert  $x_{Ne} \simeq 45\%$ . Die Stufen bei 10 K- bzw. 16 K verschwinden schon ab Kondensationstemperaturen oberhalb von 5 K vollständig. Dies liegt etwa 2 K unterhalb des Werts für das Verschwinden der 12 K-Stufe in Ne/Ar-Mischungen. Die Neonkonzentrationen  $x_{Ne}$  vor der 26 K-Stufe weisen mit zunehmender Kondensationstemperatur eine leicht abnehmende Tendenz auf. Bei  $T_{Kon} = 7,5\text{ K}$  sinkt die im Film vorhandene anfängliche Neonkonzentration aufgrund der hohen Kondensationstemperatur ab.

Ein Neonanteil vor der 10 K-Stufe von mehr als 67 % wird nicht beobachtet. Die Werte der 26 K-Stufe sättigen bei beiden Messreihen über einen weiten Bereich von



**Abb. 5.17:** Neonkonzentration direkt vor der 10 K- bzw. 16 K- und der 26 K-Stufe in Abhängigkeit von der Anfangsneonkonzentration (Messreihe aus Abschnitt 5.2.2).

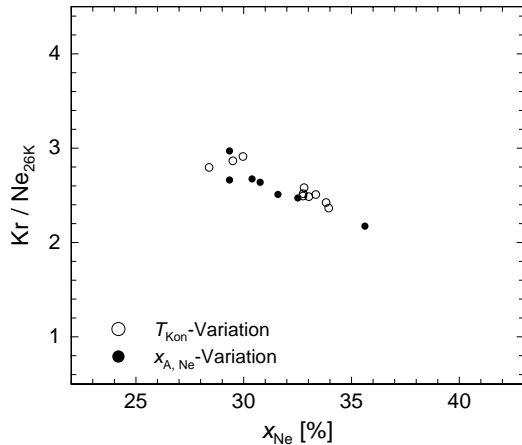


**Abb. 5.18:** Neonkonzentration unmittelbar vor der 10 K- bzw. 16 K- und der 26 K-Stufe in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur (Messreihe aus Abschnitt 5.2.1).

Präparationsparametern bei ungefähr 33 %. Somit ergibt sich bei Ne/Kr-Mischungen die naheliegende Schlussfolgerung, dass die Auflösung von Strukturen der Form  $\text{Ne}_2\text{Kr}$  und  $\text{Kr}_2\text{Ne}$  und die damit verbundene Neondesorption für die Ausbildung der Stufen im Frequenzverlauf verantwortlich sind.

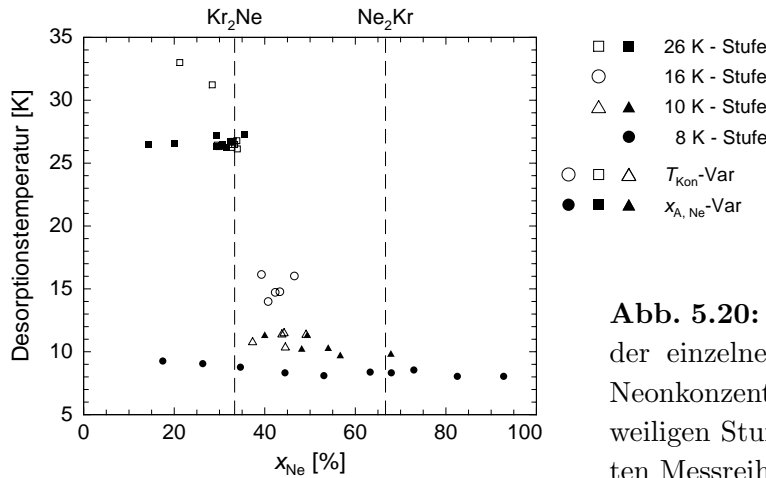
Die Existenz einer  $\text{Kr}_2\text{Ne}$ -Phase wird durch Abbildung 5.19 gestützt. Hier ist das analog zu Gleichung 5.4 definierte Verhältnis  $\text{Kr}/\text{Ne}_{26\text{K}}$  gegen die vor der 26 K-Stufe vorhandene Neonkonzentration für beide Messreihen aufgetragen. Die Werte für  $\text{Kr}/\text{Ne}_{26\text{K}}$  erreichen ein Minimum von etwa 2,2 und zeigen eine klare Tendenz zur Ausbildung eines Verhältnisses von 2:1. Auch hier steigt das Verhältnis zu kleineren Werten von  $x_{\text{Ne}}$  an, da der Kryptonüberschuss im Film stetig zunimmt.

Wie aus den Abbildungen 5.14 und 5.16 ersichtlich, variieren neben den Stu-



**Abb. 5.19:** Verhältnis  $\text{Kr}/\text{Ne}_{26\text{K}}$  in Abhängigkeit von der Neonkonzentration unmittelbar vor der 26 K-Stufe für die beiden durchgeführten Messreihen.

fenhöhen auch die jeweiligen Desorptionstemperaturen einer Stufe. In Abbildung 5.20 sind diese Temperaturen in Abhängigkeit der Neonkonzentration  $x_{\text{Ne}}$  aufgetragen<sup>2</sup>. Es ergibt sich wiederum ein ähnliches Bild wie bei Ne/Ar-Gemischen, allerdings sind die jeweiligen Temperaturwerte, bei denen die Stufen auftreten, gegenüber den Ne/Ar-Messungen verschoben. Eine zusätzliche Komplikation ergibt sich aus der Aufteilung in die 10 K- und 16 K-Stufe. In Abbildung 5.20 lassen sich in diesem Temperaturbereich zwei Teilgruppen unterscheiden. Die Gruppierung der Datenpunkte, die der 16 K-Stufe zugerechnet werden, tritt nur im Konzentrationsbereich  $35\% < x_{\text{Ne}} < 50\%$  auf, da die zugrundeliegende Stufe nur bei der Variation der Kondensationstemperatur beobachtet wird. Hingegen erstreckt sich die 10 K-Stufe über den gesamten Konzentrationsbereich von  $35\% < x_{\text{Ne}} < 67\%$ . Möglicherweise spielt bei niedrigen Kondensationstemperaturen der lokale Wärmeeintrag durch die auftreffenden Teilchen eine größere Rolle (siehe Abschnitt 2.4). Durch partielles Aufheizen der bereits existierenden Struktur kann es zu Umordnungsprozessen im Festkörpergefüge kommen und sich ein höherer Ordnungsgrad ausbilden. Erstaunlich bleibt, dass schon bei minimalen Unterschieden in der Kondensationstemperatur (von 1,8 K auf 1,9 K) unter ansonsten vermeintlich gleichen Bedingungen ein Effekt von fast 6 K im Desorptionsverhalten zu beobachten ist.



**Abb. 5.20:** Abhängigkeit der Temperatur der einzelnen Desorptionsstufen von der Neonkonzentration unmittelbar vor der jeweiligen Stufe für die beiden durchgeführten Messreihen.

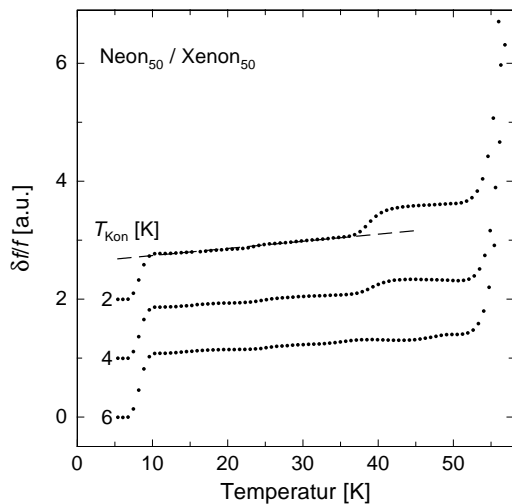
Die detaillierte Diskussion der Temperaturwerte, bei denen Neon den Film verläßt, erfolgt in Abschnitt 5.3 zusammen mit denen von Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Gemischen.

<sup>2</sup>Die Diagramme, bei denen die Desorptionstemperaturen in Abhängigkeit vom jeweiligen Präparationsparameter aufgetragen sind, befinden sich im Anhang. Außerdem findet man dort die relativen Neonanteile bei 10 K, 16 K und 26 K in Abhängigkeit von  $x_{\text{Ne}}$ .

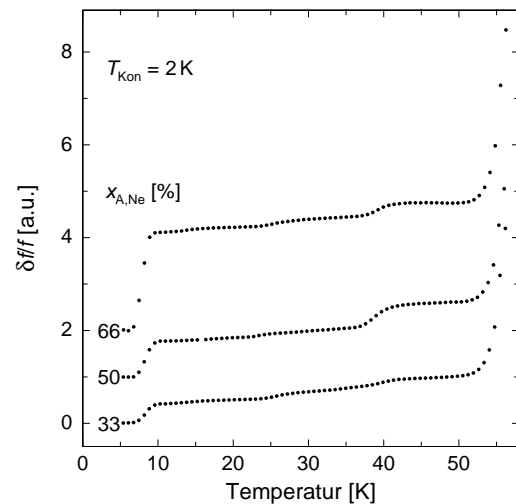
### 5.2.4 Neon/Xenon-Mischungen

Für eine umfassende Untersuchung von binären Edelgasmischungen, die als einen der Mischungspartner Neon enthalten, werden Messungen an Gemischen aus Neon und Xenon präsentiert. Die Gastemperatur beim Aufdampfen der Filme beträgt ungefähr 100 K.

In Abbildung 5.21 sind die Frequenzänderungen beim Desorbieren von Ne/Xe-Filmen mit gleichen Anteilen beider Komponenten dargestellt. Die Mischfilme sind mit den jeweiligen Kondensationstemperaturen gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersicht ist die dominante Xenondesorption bei etwa 56 K (das Massenverhältnis und somit der Unterschied in den Frequenzhüben beträgt  $m_{\text{Xe}}/m_{\text{Ne}} = 6,5$ ) nur im Ansatz zu sehen. Abbildung 5.22 zeigt zudem die Desorptionsverläufe von Filmen mit unterschiedlicher Anfangskonzentration. Die Kondensationstemperatur der Gemische beträgt  $T_{\text{Kon}} = 2$  K. In beiden Messreihen ist das stufenförmige Desorptionsverhalten zwar vorhanden, aber doch weit weniger stark ausgeprägt, als bei den zuvor betrachteten Gemischen Ne/Kr bzw. Ne/Ar. Neben der 8 K-Stufe lässt sich bei den Ne/Xe-Filmen nur eine weitere signifikante Stufe bei etwa 38 K ausmachen, die auf eine Desorption von Neon zurückzuführen ist. Des Weiteren verlässt ein beträchtlicher Neonanteil den Film kontinuierlich über einen weiten Temperaturbereich, was in Abbildung 5.21 durch die gestrichelte Linie verdeutlicht wird. Dem kontinuierlichen Anstieg scheinen weitere nur schwach ausgebildete Frequenzhübe überlagert zu sein, die aber weder durch Änderung von  $T_{\text{Kon}}$  noch durch  $x_{\text{A,Ne}}$  stärker hervortreten. Wie aus den beiden Abbildungen ersichtlich, dominiert die 8 K-Stufe das Desorptionsver-



**Abb. 5.21:** Frequenzänderung beim Desorbieren von Ne/Xe-Filmen, präpariert mit gleichen molaren Anteilen bei verschiedenen Kondensationstemperaturen.



**Abb. 5.22:** Frequenzverlauf beim Desorbieren von Ne/Xe-Gemischen, präpariert mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen  $x_{\text{A,Ne}}$  bei  $T_{\text{Kon}} = 2$  K.

halten von Neon unter allen gewählten Präparationsbedingungen, d.h. unabhängig davon, ob die Kondensationstemperatur oder das Mischungsverhältnis variiert wird. Die 38 K-Stufe tritt bei einer Kondensationstemperatur von 2 K und einer Komposition mit gleich großen Anteilen Neon und Xenon am stärksten auf. Mit wachsender Kondensationstemperatur (Abbildung 5.21) erkennt man, dass diese Stufe zugunsten der 8 K-Stufe verschwindet. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei der konzentrationsabhängigen Messreihe in Abbildung 5.22 für Anfangsneonkonzentrationen über 50 %. Offenbar vollzieht sich der Übergang zur Phasenseparation schon bei weitaus geringeren Neonüberschüssen als in Ne/Ar- oder Ne/Kr-Gemischen (siehe Abbildungen 5.2 und 5.13). Während in den konzentrationsabhängigen Messreihen der Ne/Ar- und Ne/Kr-Filme bei anfänglichen Neonkonzentrationen von 66 % fast das gesamte Neon in stöchiometrischen Mischphasen gebunden ist, dampft bei Ne/Xe-Mischungen hingegen der größte Anteil aus einer reinen Neonphase ab. Ist bei der Präparation ein Überschuss an Xenon vorhanden, wird die 38 K-Stufe stärker über einen weiten Temperaturbereich ausgedehnt und geht somit vornehmlich in einen kontinuierlichen Desorptionsprozess über.

Die Datenanalyse der konzentrationsabhängigen Messreihe zeigt, dass die maximale Neonkonzentration vor der 38 K-Stufe bei etwa  $x_{\text{Ne}} \simeq 25\%$  liegt. Offenbar ist hier schon mehr Neon aus dem Film desorbiert, als dies vor der letzten Neondesorptionsstufe bei Ne/Ar- oder Ne/Kr-Mischungen der Fall ist. Betrachtet man das Xe/Ne<sub>38K</sub>-Verhältnis, so ergibt sich aus den Filmen ein minimaler Wert von etwa 3,4. Ob der Stufe analog zu den Ne/Ar- und Ne/Kr-Filmen auch eine Filmkonfiguration mit definierter Stöchiometrie zu Grunde liegt, müssen weitere Messungen zeigen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Gemische aus Neon und Xenon ebenfalls stufenartiges Desorptionsverhalten aufweisen. Offensichtlich zeigen die Filme aber eine gegenüber Ne/Ar- und Ne/Kr-Gemischen deutlich reduzierte Bereitschaft zur Ausbildung stöchiometrischer Mischstrukturen. Neben den Desorptionstemperaturen der reinen Komponenten tritt nur noch *eine* zusätzliche Stufe bei 38 K in den Desorptionsprozessen auf, deren mögliche stöchiometrische Form letztlich im Rahmen dieser Arbeit unklar bleibt. Mit zunehmender Kondensationstemperatur verschwindet die 38 K-Stufe zugunsten der Desorption von Neon aus der reinen Neonphase bei 8 K. Das Desorptionsverhalten von Ne/Xe-Gemischen zeigt somit eine deutlich stärkere Tendenz zur Separation in getrennte Komponenten.

### 5.3 Diskussion der Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Festkörper

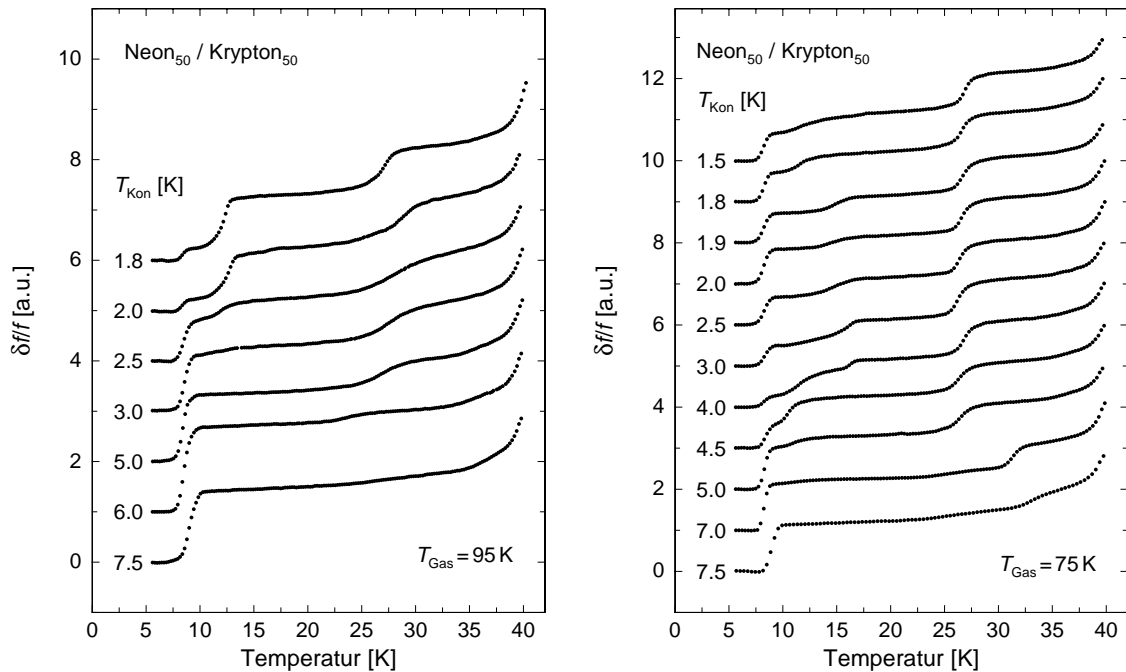
Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen an Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Mischungen vergleichend miteinander diskutiert. Hierzu muss zunächst der Einfluss der Gastemperatur untersucht werden. Die Gastemperatur ist über die

Temperatur der Aufdampfkapillare an ihrem unteren Ende gegeben. Sie bestimmt die mittlere Geschwindigkeit der Atome und damit deren kinetische Energie (in erster Näherung gilt somit  $E_{\text{kin}} \simeq k_{\text{B}}T_{\text{Gas}}$ ). Aus Simulationen (siehe Abschnitt 2.4) ist bekannt, dass die kinetische Energie der Teilchen Auswirkungen auf die entstehenden Filmstrukturen hat. Da die Gastemperatur beim Aufdampfen der Ne/Ar-Gemische 50 K, der Ne/Kr-Mischungen 75 K und der Ne/Xe-Filme 100 K beträgt, ist die Untersuchung dieses Präparationsparameters somit eine notwendige Voraussetzung für den Vergleich der Desorptionsprozesse der verschiedenen Systeme.

### 5.3.1 Variation der Gastemperatur bei Ne/Kr-Gemischen

Um den Einfluss der Gastemperatur auf die Ausbildung stöchiometrischer Filmkonfigurationen abzuschätzen, werden die Ergebnisse des Desorptionsverhaltens von Ne/Kr-Mischungen bei zwei unterschiedlichen Gastemperaturen untersucht. Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, kann die Temperatur der Aufdampfkapillare nicht beliebig gewählt werden, sondern muss auf ihrer gesamten Länge einen Mindestwert aufweisen. Dieser ist durch die schwerere der Edelgaskomponenten vorgegeben und beträgt bei Ne/Kr-Gemischen etwa 75 K.

Im rechten Teil von Abbildung 5.23 sind die Desorptionsprozesse der Filme aus



**Abb. 5.23:** Frequenzverläufe zweier Messreihen mit Ne/Kr-Gemischen: Im linken Diagramm sind Filme mit gleichen Anteilen Neon und Krypton bei verschiedenen Kondensationstemperaturen und einer konstanten Gastemperatur von  $T_{\text{Gas}} = 95 \text{ K}$  aufgetragen. In der rechten Abbildung beträgt die Gastemperatur  $T_{\text{Gas}} = 75 \text{ K}$ .

Abschnitt 5.2.1 dargestellt. Die Gastemperatur beträgt  $T_{\text{Gas}} = 75 \text{ K}$ . Das linke Diagramm in Abbildung 5.23 zeigt im Vergleich hierzu das Desorptionsverhalten von Filmen, deren Präparation mit einer um 20 K erhöhten Gastemperatur ( $T_{\text{Gas}} = 95 \text{ K}$ ) bei ähnlichen Kondensationstemperaturen erfolgt. Vergleicht man die beiden Messreihen, so ergeben sich deutliche Unterschiede in der Höhe und der Form der Desorptionsstufen. Bei der Messreihe mit Gastemperaturen von  $T_{\text{Gas}} = 95 \text{ K}$  gibt es neben den Abdampfprozessen aus den reinen Phasen bei 8 K und 42 K nur im Kondensationstemperaturbereich  $T_{\text{Kon}} \leq 3 \text{ K}$  zwei zusätzliche Stufen bei etwa 12 K und 26 K. Für höhere Kondensationstemperaturen geht die erste der beiden zusätzlichen Stufen zunächst in einen kontinuierlichen Desorptionsprozess über, um bei  $T_{\text{Kon}} = 5 \text{ K}$  schließlich ganz zu verschwinden. Des Weiteren fällt auf, dass die 26 K-Stufe bei dieser Messreihe über einen weiten Temperaturbereich ausgedehnt ist. Zudem zeigt sich, dass auch die Stufenhöhe schon ab einer Kondensationstemperatur von 6 K zugunsten der 8 K-Stufe stark abnimmt.

Im Vergleich zu der Messreihe mit einer Gastemperatur von  $T_{\text{Gas}} = 75 \text{ K}$  treten die beiden mittleren Stufen somit schon bei Kondensationstemperaturen, die etwa 2 K niedriger liegen, nicht mehr in Erscheinung. Diese Beobachtung könnte die Schlussfolgerung nahe legen, dass eine Erhöhung der Gastemperatur um 10 K einer Erhöhung der Kondensationstemperatur um etwa 1 K entspricht. Die Desorptionsverläufe der jeweiligen Filme können unter Anwendung dieser einfachen Skalierungsregel jedoch nicht aufeinander abgebildet werden. Offenbar hat die Erhöhung der Gastemperatur einen qualitativ anderen Einfluss auf das Filmwachstum als eine Erhöhung der Kondensationstemperatur. Zu diesem Ergebnis führen auch die in Kapitel 2.4 vorgestellten Simulationen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Erhöhung der kinetischen Energie der Atome offenbar die Tendenz zur Ausbildung von Mischphasen vermindert — eine Separation der Ne/Kr-Filme in getrennte Phasen erscheint zunehmend begünstigt. Im linken Diagramm von Abbildung 5.23 erkennt man deutlich, dass in der bei  $T_{\text{Gas}} = 95 \text{ K}$  aufgenommenen Messreihe ab Kondensationstemperaturen  $T_{\text{Kon}} \geq 6 \text{ K}$  im Wesentlichen nur noch zwei Desorptionsstufen bei 8 K und 42 K auftreten, die der Auflösung von reinen Neon- bzw. Kryptonphasen zugeordnet werden können. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Ne/Kr-Gemische unter den betrachteten Präparationsbedingungen an ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand annähern. Für Mischungen mit einem Größenverhältnis von  $\eta = 0,78$  werden in allen theoretischen Konzepten und Simulationen vollständig separierte Phasen vorhergesagt (siehe Abschnitt 2.3.1). Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass Ne/Kr-Filme unter den gewählten Präparationsbedingungen vermehrt Mischphasen ausbilden, wenn sie bei möglichst niedrigen Gastemperaturen und somit kleinen Gesamtenergien des Systems aufgedampft werden. Bis auf die in diesem Abschnitt vorgestellte Messreihe bei  $T_{\text{Gas}} = 95 \text{ K}$  wurden alle Gemische bei dem für sie charakteristischen Mindestwert der



Gasttemperatur präpariert (siehe Abschnitt 4.1.3). Unter Berücksichtigung des Einflusses der Gasttemperatur werden im nächsten Abschnitt die Ergebnisse der bislang vorgestellten binären Mischungen miteinander diskutiert.

### 5.3.2 Vergleich der Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Mischungen

Aus den Desorptionsexperimenten der verschiedenen Systeme lassen sich Aussagen über das jeweilige Mischungs- bzw. Entmischungsverhalten der kondensierten binären Gemische treffen. In zweikomponentigen Systemen stellt sich die Frage, inwieweit das Größen- und das Potenzialtiefenverhältnis der Komponenten Einfluss auf die Ausbildung von Mischphasen haben.

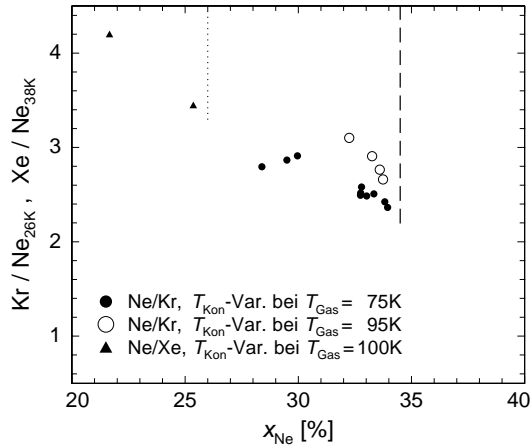
Die in den Abschnitten 5.1 und 5.2 vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigen von Ne/Ar- über Ne/Kr- bis hin zu Ne/Xe-Mischungen eine deutlich steigende Tendenz zur Ausbildung getrennter Phasen. Die wichtigsten Beobachtungen für dieses Resultat lauten in zusammenfassender Darstellung:

- Die 8 K-Stufe bei Ne/Ar-Gemischen verschwindet über einen weiten Bereich von Kondensationstemperaturen und Konzentrationen (vergleiche Abbildungen 5.2 und 5.5). Bei Ne/Kr- und verstärkt bei Ne/Xe-Filmen ist die 8 K-Stufe hingegen bei allen gewählten Präparationsbedingungen vorhanden. Dies lässt auf eine zunehmende Tendenz zur Ausbildung einer reinen Neonphase in diesen Gemischen schließen.
- Alle Edelgasmischungen, die Neon enthalten, zeigen ein stufenförmiges Desorptionsverhalten. Bei Ne/Ar- und Ne/Kr-Filmen treten neben den Stufen bei der Auflösung der reinen Phasen mehrere zusätzliche Frequenzhübe (bei 12 K und 20 K in Ne/Ar-Filmen, sowie 10 K bzw. 16 K und 26 K in Ne/Kr-Gemischen) auf, die durch die Desorption von Neon verursacht werden. In Ne/Xe-Mischungen gibt es nur noch *eine* zusätzliche Desorptionsstufe bei  $T_{\text{Kon}} = 38$  K, in der der gebundene relative Neonanteil zudem geringer ist, als bei den entsprechenden Ne/Ar- bzw. Ne/Kr-Filmen.
- Eine zunehmende Phasenseparation der Gemische spiegelt sich in einer abnehmenden Tendenz zur Bildung von Mischphasen wider. Von den beobachteten Mischphasen sollte sich diejenige mit der kleineren Bindungsenergie der Atome zuerst auflösen bzw. gar nicht erst ausbilden. Die  $\text{AB}_2$ -Konfiguration ist mit einer Desorptionstemperatur von etwa 12 K in Ne/Ar-Gemischen über einen weiten Bereich von Kondensationstemperaturen und Filmzusammensetzungen vorhanden. Dagegen zeigt sich in Ne/Kr-Mischungen starke Abhängigkeit von den Kondensationsparametern, die auf eine zunehmende Instabilität der hiermit verbundenen Filmkonfiguration hinweist. Bei Ne/Xe-Gemischen ist eine Desorptionsstufe mit einer Stöchiometrie  $\text{AB}_2$  nicht existent.



### Einfluss der Gastemperatur

Beim Vergleich der Ergebnisse der drei verschiedenen Edelgaskombinationen muss der Einfluss der Gastemperatur auf die Ausbildung der jeweiligen Filmkonfigurationen berücksichtigt werden. Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert wird, steigt in Ne/Kr-Gemischen die Tendenz zur Phasenseparation mit zunehmender Gastemperatur an. Ob die steigende kinetische Energie der Atome die einzige treibende Kraft zur Trennung der Mischungen in die jeweiligen Einzelkomponenten darstellt, soll anhand der vorgestellten Ergebnisse abgeschätzt werden.



**Abb. 5.24:** Die Verhältnisse  $\text{Kr}/\text{Ne}_{26\text{K}}$  und  $\text{Xe}/\text{Ne}_{38\text{K}}$  in Abhängigkeit von der Neonkonzentration unmittelbar vor der 26 K- bzw. 38 K-Stufe. Bei den Ne/Kr-Gemischen sind die Messreihen mit  $T_{\text{Gas}} = 75\text{ K}$  und  $T_{\text{Gas}} = 95\text{ K}$  aufgetragen, bei Ne/Xe-Filmen beträgt  $T_{\text{Gas}} = 100\text{ K}$ .

Wertet man die Desorptionsverläufe der Ne/Kr-Mischungen aus Abbildung 5.23 und die Ne/Xe-Filme aus Abbildung 5.21 gemäß Abschnitt 5.1.3 aus, so ergibt sich das in Abbildung 5.24 dargestellte Diagramm. Aufgetragen sind die Verhältnisse  $\text{Kr}/\text{Ne}_{26\text{K}}$  und  $\text{Xe}/\text{Ne}_{38\text{K}}$  in Abhängigkeit von der Neonkonzentration, die vor der 26 K-Stufe bzw. vor der 38 K-Stufe noch im Film vorhanden sind. Das Diagramm enthält sowohl die Daten für die Ne/Kr-Messreihe mit  $T_{\text{Gas}} = 95\text{ K}$  (nichtgefüllte Kreise) als auch die in Abbildung 5.19 bereits gezeigten Werte für die Messungen mit  $T_{\text{Gas}} = 75\text{ K}$  (gefüllte Kreise). Beim Vergleich der mit verschiedenen Gastemperaturen aufgedampften Ne/Kr-Filme wird deutlich, dass die nichtgefüllten Kreise zu signifikant höheren Werten verschoben sind. Wie man Abbildung 5.24 entnimmt, steigt das Verhältnis  $\text{Kr}/\text{Ne}_{26\text{K}}$  von einem kleinsten Wert von 2,3 bei einer Gastemperatur von 75 K auf etwa 2,6 bei  $T_{\text{Gas}} = 95\text{ K}$  an. Der Neonanteil vor der 26 K-Stufe beträgt bei beiden Messreihen jedoch ungefähr 34 %, was durch die gestrichelte Linie markiert wird. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass der 26 K-Stufe bei  $T_{\text{Gas}} = 95\text{ K}$  mit zunehmender Kondensationstemperatur eine erhebliche kontinuierliche Neon-desorption überlagert ist. Die mit steigender Gastemperatur zunehmende kontinuierliche Desorption deutet darauf hin, dass die verbleibenden Neonatome in einer ungeordneteren Konfiguration gebunden sind. Insgesamt ergibt der Vergleich der beiden Ne/Kr-Messreihen, dass eine Erhöhung der Gastemperatur eine reduzierte Tendenz zur Ausbildung von strukturell geordneten Mischphasen bewirkt.

Die Messungen an Ne/Xe-Mischungen (gefüllte Dreiecke) mit einer Gastemperatur von  $T_{\text{Gas}} = 100 \text{ K}$  weisen hingegen ein minimales Verhältnis von  $\text{Xe}/\text{Ne}_{38\text{K}} \simeq 3,4$  bei einem maximalen Neonanteil von knapp 26% auf, was durch die gepunktete Linie markiert wird. Vergleicht man die Messreihen mit ähnlichen Gastemperaturen (95 K bei Ne/Kr und 100 K bei Ne/Xe), dann ist offenbar vor der 38 K-Stufe in Ne/Xe-Mischungen der relative Neonanteil in den Filmen weit geringer, als bei Ne/Kr-Gemischen vor der 26 K-Stufe. Die Linien in Abbildung 5.24 heben hierbei die experimentell ermittelte Differenz der jeweiligen Neonkonzentrationen in den verschiedenen Gemischen hervor. Dies verdeutlicht, dass bei ähnlichen Präparationsbedingungen die Ausbildung von Mischphasen in Ne/Xe-Mischungen wesentlich weniger stark entwickelt ist, als in Ne/Kr-Gemischen. Aus diesen Beobachtungen lässt sich folgern, dass die stärkere Tendenz zur Phasenseparation nicht ausschließlich auf die unterschiedliche Gastemperatur der jeweiligen Gemische zurückzuführen ist.

### Auswirkungen der Potenzialparameter

Die in Kapitel 2.3.1 vorgestellten theoretischen Modelle und Simulationen sagen für binäre Mischungen mit einem Größenverhältnis  $\eta < 0,85$  übereinstimmend die Ausbildung separierter Phasen voraus. Mit abnehmendem Größenverhältnis (Ne/Ar:  $\eta = 0,82$ , Ne/Kr:  $\eta = 0,78$  und Ne/Xe:  $\eta = 0,71$ ) sollte demnach die Tendenz zur Ausbildung von Mischphasen abnehmen. Außerdem steigt der Unterschied in den Wechselwirkungspotenzialen der beteiligten Komponenten und somit der Energieunterschied  $\Delta E$ , der beim Zusammenbringen gleicher Teilchen frei wird, von Ne/Ar über Ne/Kr- bis zu Ne/Xe-Mischungen an (vergleiche Abschnitt 2.3.4). Aus Gleichung 2.6 und den jeweiligen Werten aus Tabelle 2.1 ergibt sich für Ne/Ar-Gemische  $\Delta E \simeq 24 \text{ K}$ , für Ne/Kr-Mischungen  $\Delta E \simeq 44 \text{ K}$  und Ne/Xe-Filme  $\Delta E \simeq 82 \text{ K}$ . Für die Gemische verdoppelt sich bei den Übergängen von Argon zu Krypton und von Krypton zu Xenon somit jeweils der Energieunterschied. Die Ausbildung einkomponentiger Phasen ist demnach in der aufgeführten Reihenfolge auch aus energetischen Gründen zunehmend bevorzugt. Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen an Edelgasmischungen unter Beteiligung von Neon lassen somit die Schlussfolgerung zu, dass die treibenden Kräfte zur Ausbildung getrennter Phasen insbesondere im abnehmenden Größenverhältnis und dem zunehmendem Unterschied in den Potenzialtiefen der beteiligten Komponenten begründet liegen.

Erstaunlich ist nach diesen Überlegungen, dass sich überhaupt definierte Stöchiometrien in den Ne/Ar- und Ne/Kr-Gemischen ausbilden können. Obwohl beide Parameter des Lennard-Jones-Wechselwirkungspotenzials ( $\sigma$  und  $\epsilon$ ) auf eine Phasenseparation hindeuten, sind die  $\text{A}_2\text{B}$ - bzw.  $\text{AB}_2$ -Konfigurationen über einen weiten Bereich vorhanden. Die Existenz dieser Mischphasen ist wohl auf die Präparationsbedingungen der Filme zurückzuführen. Erst die thermodynamischen Nichtgleichgewichtsbedingungen und die fehlende Mobilität der Atome in getrennte Phasen zu

separieren, eröffnen dem Film die Möglichkeit metastabile Mischphasen auszubilden, die sich bei den entsprechenden Desorptionstemperaturen auflösen. Ist die Energiebarriere zwischen dem Gleichgewichtszustand (Phasenseparation) und der metastabilen Filmkonfiguration ausreichend hoch, können die Mischphasen über einen weiten Temperaturbereich existieren.

### 5.3.3 Abschätzung der Desorptionstemperaturen

Die Form der entstehenden Filmkonfigurationen wird in den vorangestellten Abschnitten über die im Film verbliebene Neonkonzentration vor dem Auftreten der jeweiligen Stufe ermittelt. Neben der Stöchiometrie ist das Verständnis der Desorptionstemperaturen wichtig, bei denen das Neon aus dem Film abdampft. Die Desorptionstemperatur stellt ein Maß für die Stabilität und somit die Bindungsenergie des betrachteten Systems dar, insbesondere ist dies bei binären Mischsystemen der Fall. Eine grundlegende Frage in diesem Zusammenhang ist, welche typische Bindungsenergie eine Struktur der Zusammensetzung  $AB_2$  oder  $A_2B$  aufweist bzw. bei welcher Temperatur sich diese Konfigurationen auflösen?

Die nachfolgende Berechnung der Desorptionstemperaturen wird unter vereinfachenden Annahmen geführt und soll deswegen nur als Abschätzung verstanden werden. In erster Näherung kann die jeweils beobachtete Neondesorptionstemperatur als Bindungsenergie der Neonatome in einer bestimmten Filmkonfiguration verstanden werden. Dies ist sicherlich eine Vereinfachung, da der experimentell beobachtbaren Desorptionstemperatur eigentlich ein thermisch aktivierter Prozess zu Grunde liegt. Allerdings erscheint die Annahme einer Proportionalität von Desorptionstemperatur und Bindungsenergie nicht ganz unplausibel: Betrachtet man die Desorptionstemperaturen der reinen Edelgasfilme ( $T_{Ne}=8\text{ K}$ ,  $T_{Ar}=30\text{ K}$ ,  $T_{Kr}=42\text{ K}$  und  $T_{Xe}=56\text{ K}$ ) und die in Tabelle 2.1 angegebenen zugehörigen Potenzialmuldentiefen ( $\epsilon_{Ne}/k_B = 36,3\text{ K}$ ,  $\epsilon_{Ar}/k_B = 119,3\text{ K}$ ,  $\epsilon_{Kr}/k_B = 159,4\text{ K}$ ,  $\epsilon_{Xe}/k_B = 228,0\text{ K}$ ), dann ergeben sich für das jeweilige Verhältnis  $k_B T/\epsilon$  einer Edelgassorte Werte, die im Bereich zwischen 0,22 und 0,26 liegen. Die thermisch aktivierten Desorptionsprozesse der verschiedenen Edelgase verhalten sich somit ähnlich. Der etwas kleinere Wert mit 0,22 für Neon, spiegelt hierbei den größeren Einfluss der Nullpunktsenergie bei diesem Element wider. In der folgenden Abschätzung wird dieser Effekt nicht berücksichtigt.

Die Bindungsenergie eines Atoms ergibt sich prinzipiell aus der Wechselwirkung dieses Aufatoms mit allen anderen Atomen des Festkörperverbandes. Da der attraktive Anteil des Lennard-Jones-Wechselwirkungspotenzials (Gleichung 2.1) mit  $r^{-6}$  abfällt und übernächste Nachbarn in einem entsprechend größeren Abstand demzufolge weit weniger zur Bindungsenergie eines Atoms beitragen, wird in der hier angeführten Näherung ausschließlich die Wechselwirkung zwischen nächsten Nach-

barn berücksichtigt.

Zur Abschätzung der in den Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Gemischen zusätzlich auftretenden Neondesorptionstemperaturen wird exemplarisch ein dreiatomiger Verband der stöchiometrischen Form  $A_2B$  betrachtet, wie er durch Analyse der Stufenhöhen in Ne/Ar- und Ne/Kr-Gemischen gefunden wird. Die Bestimmung der jeweiligen Desorptionstemperatur erfolgt unter der Annahme, dass die drei Atome eines  $A_2B$ -Clusters paarweise miteinander in Wechselwirkung stehen und sich in ihrer jeweiligen Gleichgewichtsposition befinden<sup>3</sup>. Die Interaktionsstärke zwischen den Atomen einer Sorte ist durch  $\epsilon_{AA}$  und die Wechselwirkung zwischen A- und B-Atom durch  $\epsilon_{AB}$  gegeben, die sich unter Voraussetzung der Lorentz-Berthelot-Mischungsregel (Gleichung 2.2) zu  $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}}$  formulieren lässt. Die typische Bindungsenergie eines  $A_2B$ -Clusters pro Atom ergibt sich somit zu:

$$E_{A_2B} = \frac{1}{3} (\epsilon_{AA} + 2\sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}}) \quad . \quad (5.5)$$

Benutzt man nun die weiter oben diskutierte Annahme eines linearen Zusammenhangs von Bindungsenergie und Desorptionstemperatur, so können an Stelle der Lennard-Jones-Potenzialtiefen  $\epsilon$  die Desorptionstemperaturen der reinen Edelgasfilme eingesetzt werden. Hieraus lassen sich die entsprechenden Temperaturen abschätzen, bei denen sich eine  $A_2B$ -Struktur auflöst und das mit B bezeichnete Neon aus den jeweiligen Mischphasen desorbiert. Mit den Desorptionstemperaturen von reinem Neon ( $T_{Ne} = 8$  K) und reinem Argon ( $T_{Ar} = 30$  K) folgt unter Verwendung der Lorentz-Berthelot-Regel für eine Neon-Argon-Wechselwirkung  $T_{NeAr} \simeq 15,5$  K. Für eine  $Ar_2Ne$ -Struktur erwartet man somit eine Stabilitätsgrenze von

$$T_{Ar_2Ne} = \frac{1}{3} (T_{Ar} + 2T_{NeAr}) \simeq 20,3 \text{ K} \quad . \quad (5.6)$$

Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten Wert für die Neondesorption aus einer  $Ar_2Ne$ -Struktur. Die Abschätzungen können direkt auf die ebenfalls beobachteten  $AB_2$ -Strukturen durch Ersetzen von  $\epsilon_{AA}$  mit der Wechselwirkung zwischen zwei gleichen B-Atomen  $\epsilon_{BB}$  bzw. mit den entsprechenden Desorptionstemperaturen übertragen werden. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Abschätzungen für die Gemische Ne/Ar, Ne/Kr und Ne/Xe aufgelistet. Zum Vergleich der abgeschätzten Werte mit den experimentellen Ergebnissen an Ne/Ar- und Ne/Kr-Gemischen sind für diese Filme in Abbildung 5.25 nochmals die Desorptionstemperaturen in Abhängigkeit von der Neonkonzentration  $x_{Ne}$  dargestellt (siehe Abbildungen 5.12 und 5.20). In den Diagrammen sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Auflösungstemperaturen mit horizontalen Linien gekennzeichnet. Für Ne/Ar- und Ne/Kr-Mischungen erkennt man eine gute Übereinstimmung von abgeschätzten

---

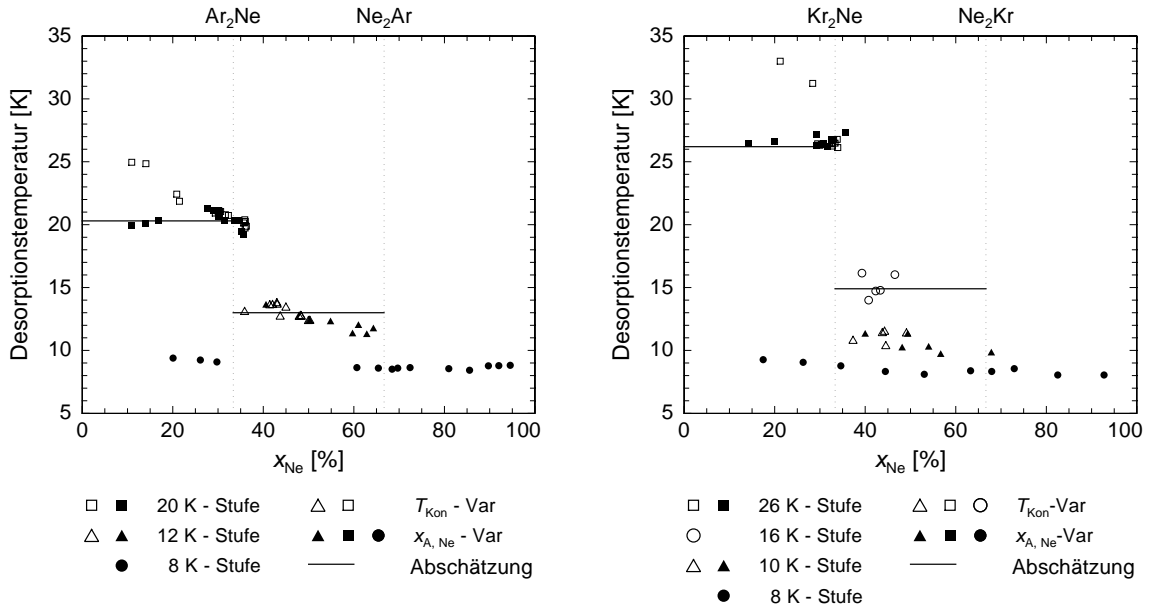
<sup>3</sup>Dreikörperkräfte, d.h. die Veränderung der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen durch die Anwesenheit eines dritten, werden außer acht gelassen.

Mischung	$T_{AB_2}$ [K]	$T_{A_2B}$ [K]
Neon/Argon	13,0	20,3
Neon/Krypton	14,9	26,2
Neon/Xenon	16,7	32,8

**Tab. 5.1:** Abschätzung der Temperaturen, bei denen nach Gleichung 5.6 ein Auflösen der Mischstrukturen  $AB_2$ ,  $A_2B$  für die untersuchten Edelgasmischungen erwartet wird.

und experimentell ermittelten Desorptionstemperaturen. Die Beschreibung der experimentellen Daten ist umso bemerkenswerter, da bei der Betrachtung etliche Annahmen und Näherungen wie die Voraussetzung einer Proportionalität zwischen Bindungsenergie und Desorptionstemperatur, die ausschließliche Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn sowie die Nichtberücksichtigung von Mehrkörperwechselwirkungen und der Nullpunktsenergie gemacht werden.

Die für Ne/Xe-Gemische berechneten Werte weisen die größte Abweichung von der experimentellen Beobachtung auf. Nach den Abschätzungen würde man für Ne/Xe-Mischungen die Auflösung einer  $AB_2$ -Konfiguration für Temperaturen im Bereich von etwa 17 K erwarten. Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits diskutiert wird bei diesen Filmen eine solche Konfiguration jedoch nicht beobachtet. Der für eine  $A_2B$ -Konfiguration erwartete Wert von knapp 33 K liegt etwa 5 K niedriger als der experimentell gefundene Wert der 38 K-Desorptionsstufe. Der berechnete Wert deutet somit darauf hin, dass es sich bei dieser Konfiguration nicht um eine  $A_2B$ -Struktur



**Abb. 5.25:** Abhängigkeit der Desorptionstemperaturen von der Neonkonzentration  $x_{Ne}$  für abschreckend kondensierte Ne/Ar-Mischungen (links) und für Ne/Kr-Filme (rechts). Zusätzlich sind die abgeschätzten Desorptionstemperaturen durch horizontale Linien gekennzeichnet.

handelt. Aufgrund der experimentell beobachteten höheren Desorptionstemperatur muss das Neon in dieser Konfiguration durch weitere Xenonatome stabilisiert werden, was in Übereinstimmung mit dem gemessenen Verhältnis von  $\text{Xe}/\text{Ne}_{38\text{K}} \simeq 3,4$  steht.

Wie man aus Abbildung 5.25 erkennt, sind die einzelnen Desorptionstemperaturen für beide Systeme konzentrationsabhängig. Sowohl in Ne/Ar- als auch in Ne/Kr-Mischungen zeigen die Temperaturen der einzelnen Desorptionsstufen eine Tendenz, mit sinkender Neonkonzentration anzusteigen. Die in das Diagramm mit eingezeichneten Abschätzungen für die Desorptionstemperaturen der Form  $\text{AB}_2$ - bzw.  $\text{A}_2\text{B}$  gelten streng genommen nur für die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse bei 33,3 % und 66,7 %. Eine Stabilisierung der Neonatome lässt sich zumindest qualitativ durch einen größer werdenden Anteil der schwereren Komponente erklären. Die Untersuchungen von Jones *et al.* [Jon03] an kondensierten Edelgasen in porösem Vycorglas zeigen ähnliche Effekte. Hierbei werden Argon bzw. Krypton innerhalb einer geschlossenen Zellgeometrie in Vycorglas adsorbiert und das Füll- bzw. Entleerungsverhalten der wenige Nanometer großen Poren unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen untersucht. Die Autoren beobachten beim Verdampfen der Edelgase eine deutliche Verschiebung der Dampfdruckkurve zu höheren Temperaturen (bis zu 5 K bei einem Druck von 3 bar), was sie auf eine Blockade der Poren beim Desorbieren der Edelgase zurückführen. Da dieser Effekt bei den verschiedenen Edelgasen unterschiedlich stark ausgebildet ist, scheint für das Auftreten der Blockade die Wechselwirkung zwischen dem jeweiligen Edelgas und Vycor eine dominante Rolle zu spielen. Vorstellbar wäre in den hier untersuchten Ne/(Ar, Kr, Xe)-Filmen, dass die jeweils schwerere Komponente die Rolle des Vycors übernimmt und das Neon je nach Konzentration der schwereren Komponente und damit abhängig von der jeweiligen Dichte bzw. Porengröße der umgebenden Ar-, Kr- bzw. Xe-Matrix nur verzögert verlassen kann. Hieraus folgt eine höhere Desorptionstemperatur des Neons.

Trotz dieser guten Übereinstimmung von experimenteller Beobachtung und den Abschätzungen bleiben etliche Fragen unbeantwortet. Insbesondere kann mit diesem einfachen Modell das Auftreten des sich über 6 K erstreckenden Bereichs der 10 K- bzw. 16 K-Stufe bei Ne/Kr-Filmen nicht erklärt werden. Das Auftreten der 10 K-Stufe ist für eine Konfiguration der Stöchiometrie  $\text{Ne}_2\text{Kr}$  durchaus unerwartet, da sich die vermeintlich schwächer gebundene  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ -Struktur erst bei etwa 12 K und somit bei einer höheren Temperatur auflöst. Ebenso ist die Ursache der Mehrfachstruktur der 8 K-Stufe bei der Desorption von Ne/Ar-Gemischen bei hohen Kondensationstemperaturen nicht bekannt. Es scheint sich jedoch aufgrund der niedrigen Desorptionstemperaturen um Filmkonfigurationen mit einem großen Überschuss an Neon zu handeln, welche durch die Anwesenheit der schwereren Komponente stabilisiert werden.



### 5.3.4 Diskussion weiterer Fragestellungen

Eine wichtige Frage im Zusammenhang mit der Entstehung der gefundenen Filmkonfigurationen ist, ob die in Ne/Ar- und Ne/Kr-Mischungen beobachteten stöchiometrischen Formen sich schon in der Gasphase als  $AB_2$ - bzw.  $A_2B$ -Cluster ausbilden. In diesem Bild würden die  $AB_2$ - bzw.  $A_2B$ -Strukturen bei der abschreckenden Kondensation auf der Substratoberfläche eingefroren und sich beim Hochheizen bei den entsprechenden Temperaturen auflösen. Erhöht man die Gastemperatur, wären demzufolge nur noch die stärker gebundenen Cluster in der Gasphase stabil und somit würde man bei Ne/Xe-Mischungen mit einer Gastemperatur von 100 K beispielsweise keine  $AB_2$ -Strukturen mehr beobachten. Dieses auf den ersten Blick mögliche Szenario lässt sich mit den experimentellen Befunden entkräften. Hierzu betrachtet man die Ne/Ar-Filme bei unterschiedlicher Kondensationstemperatur mit einer Gastemperatur von 50 K (vergleiche Abbildung 5.2). Entständen die  $A_2B$ - und  $AB_2$ -Strukturen bereits in der Gasphase, erscheint zumindest unplausibel, warum erst ab einem Schwellwert der Kondensationstemperatur von etwa 2 K  $AB_2$ -Strukturen im Film existieren. Ein weiteres Indiz zur Klärung der Clusterbildung in der Gasphase liefert der Ne/Ar-Film bei einer Kondensationstemperatur von 9 K und somit knapp über der Desorptionsschwelle von reinem Neon. Die Konfigurationen  $Ne_2Ar$  und  $Ar_2Ne$  sind bis 12 K bzw. 20 K stabil. Sollten sich die entsprechenden Cluster tatsächlich in der Gasphase ausbilden, müssten sie auch im Desorptionsverlauf dieses Films noch vorhanden sein. Experimentell ermittelt man jedoch, dass anstatt der angebotenen 50 % nur etwa 25 % Neon im Film vorhanden sind. Zusätzlich ist dieser Neonanteil offenbar vollständig in einer reinen Neonphase gebunden, die sich bei  $T_{Ne}$  auflöst. Weitere Desorptionsstufen sind nicht auszumachen. Der Film zeigt ein Verhalten, was einer vollständigen Separation in zwei getrennte Phasen entspricht. Die experimentellen Beobachtungen lassen somit die Schlussfolgerung zu, dass sich die stöchiometrischen Konfigurationen nicht bereits in der Gasphase ausbilden.

Eine weitere Frage im Rahmen dieser Diskussion ist, ob für die Ausbildung der Mischphasen die gleichzeitige Anwesenheit beider Partner während des Kondensationsprozesses notwendig ist, oder ob sich die Mischphasen auch in separierten Aufdampfprozessen herstellen lassen. Zur Beantwortung wurde ein reiner Argonfilm bei  $T_{Kon} = 1,5$  K präpariert, der nach Abschnitt 2.4 eine möglichst poröse und schwammartige Struktur aufweisen sollte. Bei einer Substrattemperatur von 12 K wurde anschließend ungefähr eine Stunde lang Neon angeboten. Die Temperatur ist so gewählt, dass sie etwa der Auflösungstemperatur der  $Ne_2Ar$ -Konfiguration entspricht, allerdings noch weit unterhalb der  $Ar_2Ne$ -Stufe von 20 K liegt. Während des Neonanbietens ergibt sich kein experimenteller Hinweis (durch eine Änderung der Schallgeschwindigkeit), dass sich Neon im Film ein- oder anlagert. Auch im anschließenden Desorptionsprozess des Films wird keine Neondesorptionsstufe beobachtet. Es erfolgt somit weder eine Adsorption der Neonatome am Argonfilm, noch ein Diffusi-

onsvorgang, bei dem sich die Atome in die Argonmatrix einlagern — eine nachträgliche Erzeugung von  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Strukturen ist unter diesen Bedingungen offenbar nicht möglich. Dies steht in Übereinstimmung mit Experimenten von Meier *et al.* [Mei01], bei denen Schichtsysteme aus Argon und Neon untersucht wurden. Auch in diesen übereinander präparierten Systemen wird keine nennenswerte Durchmischung beobachtet. Notwendige Voraussetzung für die Ausbildung von Mischphasen in den untersuchten binären Systemen ist offenbar die Anwesenheit beider Komponenten während des Aufdampfprozesses auf der Kondensationsfläche.

Auch die Wahl des Substratmaterials auf das die Filme aufgedampft werden, ist möglicherweise für die auftretenden Strukturen von Bedeutung. Eine systematische Variation verschiedener Substratmaterialien war zwar nicht Gegenstand dieser Arbeit, neben den Experimenten mit Oberflächenwellen auf  $\text{LiNbO}_3$ -Kristallen kamen aber auch sogenannte Double Paddle-Oszillatoren aus einkristallinem Silizium zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens von Ne/Ar-Filmen zum Einsatz [Hei02]. Die parallel auf das Oberflächenwellenbauteil und den Oszillator aufgedampften Filme zeigen innerhalb der Messgenauigkeit das gleiche Desorptionsverhalten, insbesondere was die Abhängigkeiten der Stufenhöhen sowie der Desorptionstemperaturen von den Präparationsparametern Kondensationstemperatur und Anfangskonzentration betrifft. Zumindest bei den eingesetzten Materialien scheint somit der Einfluss des Trägermaterials vernachlässigbar zu sein.

Nicht auszuschließen ist der Einwand, dass sich auf den verwendeten Sensoren eine Vorbelegung mit adsorbierten Teilchen wie z.B. Wasser befindet. Diese Adsorbatschicht ließe die Oberflächen in den obersten Lagen immer gleich erscheinen. Eine mögliche experimentelle Überprüfung der Abhängigkeit vom Substratmaterial besteht darin, dass man zunächst eine definierte Oberfläche durch Aufdampfen z.B. eines reinen Xenonfilms schafft. Anschließend können beispielsweise Ne/Ar-Gemische unter variierenden Kondensationstemperaturen auf diese präparierte Oberfläche aufgedampft und deren Desorptionsverhalten untersucht werden. Wie bereits erwähnt, folgert man aus den Experimenten an Schichtsystemen, dass die Durchmischung von Neon bzw. Argon mit dem darunterliegenden Xenonfilm klein sein sollte. Ein Vergleich mit den Daten ohne zusätzlichen Xenonfilm lässt dann Rückschlüsse über eine mögliche Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Oberfläche zu.

Nach der Diskussion der Ne/Ar-, Ne/Kr- und Ne/Xe-Gemische werden im nächsten Abschnitt die Desorptionseigenschaften von Edelgasgemischen ohne Beteiligung von Neon vorgestellt und diskutiert.

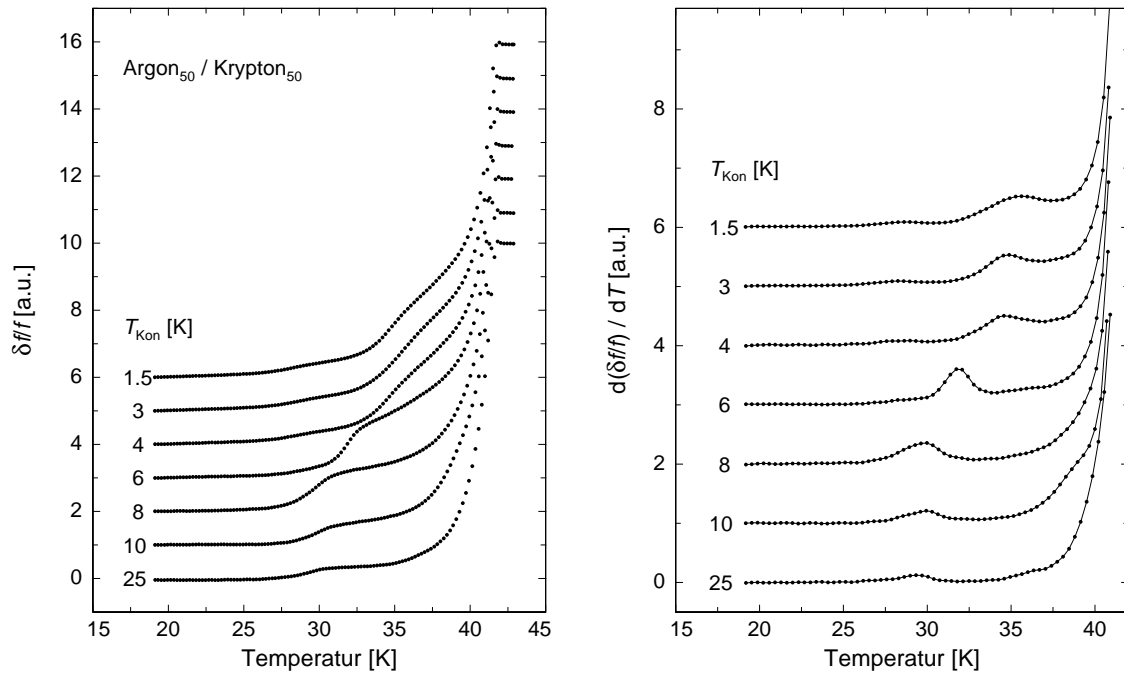


## 5.4 Argon/Krypton- und Krypton/Xenon-Gemische

Im folgenden Abschnitt werden die Desorptionsprozesse der Edelgasgemische Ar/Kr und Kr/Xe vorgestellt. Die Mischungen aus Ar/Xe werden separat im nächsten Unterkapitel besprochen. Von den verschiedenen Mischsystemen wird jeweils eine Messreihe mit gleichen Anteilen beider Komponenten präsentiert bei der die Kondensationstemperatur variiert wird. Die Gastemperatur für Mischungen aus Argon und Krypton beträgt  $T_{\text{Gas}} = 75 \text{ K}$ , für die Kr/Xe- und Ar/Xe-Gemische jeweils  $T_{\text{Gas}} = 100 \text{ K}$ .

### 5.4.1 Argon/Krypton-Filme

In Abbildung 5.26 sind die relativen Frequenzänderungen während der Desorption von Ar/Kr-Filmen mit gleichen Anteilen beider Komponenten im Temperaturbereich zwischen 18 K und 43 K dargestellt. Das rechte Bild zeigt die differenzielle Auftragung nach der Temperatur, bei der die ansteigende Flanke bei hohen Temperaturen zur besseren Übersicht lediglich im Ansatz zu sehen ist. Die einzelnen Kurven sind mit den jeweiligen Kondensationstemperaturen der Filme gekennzeichnet. Die Desorptionsverläufe der Ar/Kr-Mischungen unterscheiden sich deutlich von dem zuvor vor-



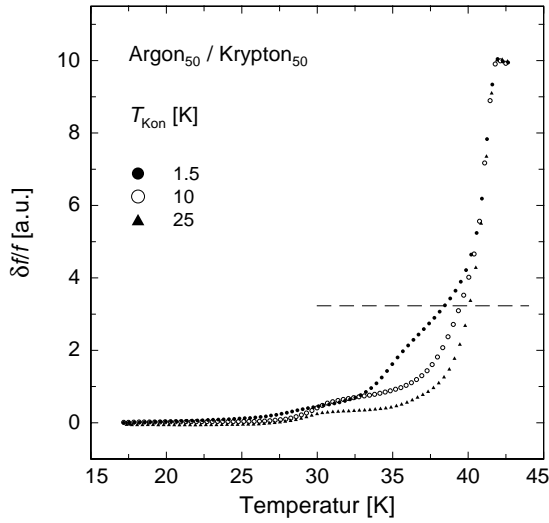
**Abb. 5.26:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) während der Desorption von Ar/Kr-Filmen mit gleichen Anteilen der beiden Komponenten. Die einzelnen Kurven sind mit den jeweiligen Kondensationstemperaturen gekennzeichnet. Zur besseren Übersicht ist in der differenziellen Auftragung nur die ansteigende Flanke der Film-desorption bei hohen Temperaturen dargestellt.

gestellten Abdampfverhalten von Ne/(Ar, Kr, Xe)-Gemischen (vergleiche hierzu die Messreihen in den Abbildungen 5.2, 5.13 sowie 5.21).

Ein Vergleich der bei niedrigen Kondensationstemperaturen ( $T_{\text{Kon}} \leq 4 \text{ K}$ ) präparierten Gemische zeigt keinen signifikanten Unterschied im Desorptionsverlauf. Der Auflösungsprozess dieser Filme lässt sich wie folgt charakterisieren: Der zunächst flache Frequenzverlauf beginnt ab etwa 27 K anzusteigen und geht bei ungefähr 33 K in einen stärkeren Anstieg über. Bei 39 K schließt sich eine steile Flanke an, die bei knapp über 42 K in einen horizontalen Verlauf einmündet. Hier ist der Desorptionsvorgang beendet und das unbedampfte Bauteil bleibt zurück. In der differenziellen Auftragung erkennt man, dass die Desorptionsraten dieser Filme bei etwa 35 K ein lokales Maximum aufweisen. Da dieser Temperaturwert zwischen den Desorptions-temperaturen von reinem Argon ( $T_{\text{Ar}} = 30 \text{ K}$ ) und reinem Krypton ( $T_{\text{Kr}} = 42 \text{ K}$ ) liegt, kann es sich nur um eine verstärkte Desorption von Argon handeln. Allerdings ist die damit verbundene Frequenzänderung — im Gegensatz zu Ne/(Ar, Kr, Xe)-Gemischen — über einen weiten Temperaturbereich ausgedehnt, so dass diese Temperatur nicht einer definierten Desorptionsstufe zugeordnet werden kann. Des Weiteren verdeutlicht die differenzielle Auftragung, dass es einen kontinuierlichen Übergang von der Argon- zur Kryptondesorption gibt, so dass eine eindeutige Unterscheidung der beiden Komponenten erschwert ist.

Die bei  $T_{\text{Kon}} = 6 \text{ K}$  präparierte Ar/Kr-Mischung zeigt ein anderes Verhalten. Bei knapp 32 K bildet sich eine Stufe aus, der ein starker kontinuierlicher Anstieg überlagert ist. Dieser stetige Desorptionsprozess geht bei ungefähr 39 K ebenfalls in eine steile Flanke über.

Für Kondensationstemperaturen  $8 \text{ K} \leq T_{\text{Kon}} \leq 25 \text{ K}$  ergeben sich Desorptionsverläufe, bei denen die Gemischkomponenten den Film im Wesentlichen in zwei Stufen verlassen. Bei etwa 30 K bildet sich ein Frequenzhub, der auf die Desorption von Atomen aus einer reinen Argonphase hindeutet. Hieran schließt sich ein weitgehend flacher Frequenzverlauf an, der bei höheren Temperaturen in eine steile Flanke übergeht, bei der sich der Restfilm auflöst. Die naheliegende Vermutung eines in die Einzelphasen separierten Films liefert allerdings kein konsistentes Bild. Zur Verdeutlichung dieser Problematik sind in Abbildung 5.27 drei der zuvor gezeigten Datensätze nochmals übereinandergelegt. Die gestrichelte Linie gibt den für eine Mischung aus gleichen Anteilen Argon und Krypton (Massenverhältnis  $m_{\text{Kr}}/m_{\text{Ar}} \simeq 2,1$ ) erwarteten Frequenzhub durch die Argondesorption an. Es ist deutlich sichtbar, dass der bis etwa 30 K desorbierte Anteil weitaus kleiner ist, als für ein vollständig separiertes System erwartet wird. Mit zunehmender Kondensationstemperatur wird dieser Frequenzhub kleiner und verschwindet für  $T_{\text{Kon}} = 25 \text{ K}$  fast vollständig. Gleichzeitig wird der Frequenzverlauf zwischen ungefähr 30 K und 36 K flacher. Die einzelnen Kurvenverläufe schneiden die gestrichelte Linie mit steigender Kondensationstemperatur bei zunehmend höheren Temperaturwerten im Bereich zwischen etwa 38 K



**Abb. 5.27:** Frequenzgang für drei Ar/Kr-Filme mit gleichen Anteilen beider Komponenten, präpariert bei unterschiedlichen Kondensationstemperaturen. Die gestrichelte Linie gibt den erwarteten Frequenzhub durch die Argondesorption an.

und 40 K.

Für eine weitere Diskussion der Desorptionsverläufe ist zunächst die Frage zu klären, ob die bei höheren Kondensationstemperaturen präparierten Filme grundsätzlich ein Gemisch aus gleichen Anteilen Argon und Krypton enthalten, oder ob die Argonatome während des Aufdampfprozesses nicht auf dem Substrat adsorbiert werden und somit überwiegend ein Kryptonfilm entsteht. Da die Filmdicke und die Rate der kondensierenden Teilchen ungefähr gleich sind, würde sich ein fehlender Argonanteil in einer zeitlichen Verlängerung des Aufdampfprozesses widerspiegeln. Die einzelnen Aufdampfprozesse sind jedoch in ihrem zeitlichen Verlauf nicht zu unterscheiden, so dass man bei den Filmen von einer Mischung aus gleichen Anteilen Argon und Krypton ausgehen kann.

Die Desorptionsverläufe zeigen, dass der Großteil des Argons bis zu Temperaturen gebunden bleibt, die weit oberhalb der Desorptionsschwelle von reinem Argon liegen. In den Filmen mit  $T_{\text{Kon}} \geq 8$  K, gibt es in der differentiellen Auftragung in Abbildung 5.26 neben dem Maximum bei etwa 30 K nur *einen* weiteren Anstieg der Desorptionsrate. Hierbei fällt auf, dass der Anstieg schon bei 35 K einsetzt und bei tieferen Temperaturen erfolgt, als für die Auflösung eines reinen Kryptonfilms erwartet wird. Mit zunehmender Kondensationstemperatur wird offenbar ein wachsender Argonanteil in der Filmkonfiguration gebunden und verlässt diese erst bei Temperaturen, bei denen auch das Krypton eine zunehmende Beweglichkeit aufweist. Der gesamte Festkörperverband löst sich in einem stetigen Desorptionsprozess auf, in dem die Argon- und Kryptondesorption nicht voneinander zu trennen sind.

Aus den gemessenen Frequenzverläufen lassen sich Schlussfolgerungen bezüglich der strukturellen Anordnung der Atome in den Ar/Kr-Filmen ziehen. In den bei tiefen Temperaturen präparierten Filmen beobachtet man eine maximale Desorptionsrate von Argon bei etwa 35 K. Dies entspricht ungefähr der Auflösungstemperatur

für eine Argon-Krypton-Bindung, die man nach den Lorentz-Berthelot-Regeln zu  $T_{\text{ArKr}} = \sqrt{T_{\text{Ar}}T_{\text{Kr}}} \simeq 35,5 \text{ K}$  abschätzt. Offenbar wird das Argon in den bei niedrigen Kondensationstemperaturen präparierten Filmen hauptsächlich in Argon-Krypton-Wechselwirkungen gebunden. Dies spricht dafür, dass die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten hoch ist und sich keine separierten Phasen ausbilden. Andererseits sollten die bei tiefen Kondensationstemperaturen präparierten Filme eine reduzierte Dichte aufweisen (siehe Kapitel 2.4). In einer losen Konfiguration sind die Argonatome von einer variierenden Anzahl nächster Nachbarn umgeben und desorbieren über einen weiten Temperaturbereich kontinuierlich aus dem Film. Insgesamt ergibt sich somit das Bild eines porösen Festkörperverbands, in dem die Argonatome durch Kryptonatome stabilisiert werden.

Für  $T_{\text{Kon}} \geq 8 \text{ K}$  werden die Stufenhöhen, die aus der Auflösung der reinen Argonphase bei 30 K resultieren, mit zunehmender Kondensationstemperatur kleiner. Die Ar/Kr-Mischungen bilden einen immer dichter gepackten Festkörper, in dem Argonatome fast vollständig in einer Kryptonmatrix gelöst sind<sup>4</sup>. Im Gegensatz zu den Ne/(Ar, Kr, Xe)-Gemischen handelt es sich hierbei nicht um stöchiometrisch definierte Mischphasen, die sich bei einer diskreten Desorptionstemperatur auflösen, sondern um einen substitutionell ungeordneten Festkörper bei dem die Argon- und Kryptonatome wechselweise austauschbar sind. Offenbar ist die zunehmende Kondensationstemperatur dafür verantwortlich, dass die Atome während der Kondensation eine erhöhte Mobilität aufweisen und größere Packungsdichten ausbilden. Dies vergrößert die Anzahl der Wechselwirkungen pro Atom und bewirkt insgesamt eine Stabilisierung des Festkörperverbands.

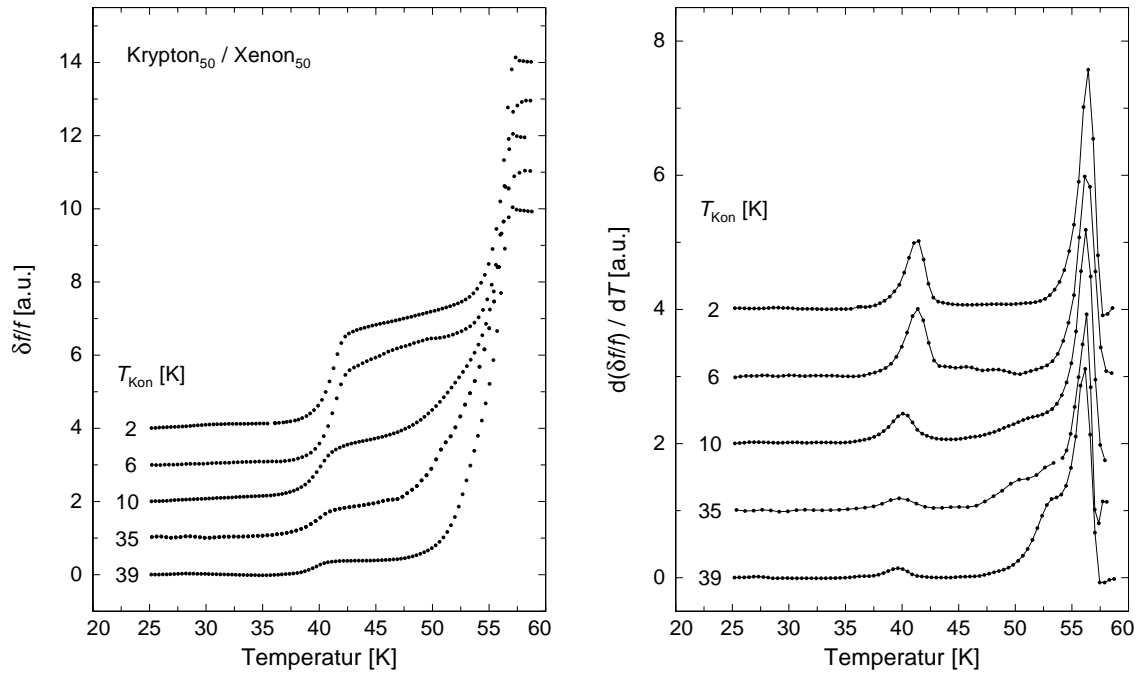
Aus den gewonnenen Erkenntnissen ergibt sich die naheliegende Fragestellung, ob das in Ar/Kr-Gemischen beobachtete Löslichkeitsverhalten von Argon- und Kryptonatomen auch in anderen Systemen vorkommt. Die hierzu durchgeführten Messungen an Gemischen aus Krypton und Xenon werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

#### 5.4.2 Krypton/Xenon-Gemische

In Abbildung 5.28 ist das Desorptionsverhalten von Kr/Xe-Mischungen mit gleichen Anteilen der Komponenten dargestellt. Im linken Diagramm ist die relative Frequenzänderung und im rechten deren Ableitung nach der Temperatur für den relevanten Bereich von 20 K bis 60 K gezeigt. Die verschiedenen Kondensationstemperaturen der Filme sind der Abbildung zu entnehmen.

Eine Kondensationstemperatur unterhalb von  $T_{\text{Kon}} = 6 \text{ K}$  hat keinen signifikanten Einfluss auf das Desorptionsverhalten der Mischungen. Der zunächst flache Frequenzverlauf beim Tempern der Filme zeigt eine Stufe bei etwa 42 K, an die sich

<sup>4</sup>Eine Abbildung zur quantitativen Analyse des gelösten Argonanteils in Ar/Kr-Filmen befindet sich im Anhang.



**Abb. 5.28:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) während der Desorption von Kr/Xe-Filmen mit gleichen Anteilen beider Komponenten, präpariert bei verschiedenen Kondensationstemperaturen.

ein kontinuierlicher Anstieg anschließt. Bei etwa 56 K erfolgt die Desorption von Xenon. Der Film verlässt somit die Substratoberfläche in wesentlichen Anteilen bei den für die jeweiligen reinen Komponenten charakteristischen Desorptionstemperaturen. Dies zeigt, dass die Komponenten in fast vollständig getrennten Phasen vorliegen. Lediglich der kontinuierliche Anstieg zwischen den beiden Desorptionsstufen deutet darauf hin, dass bis zu 25 % der Kryptonatome in einer Xenonmatrix eingebunden sind<sup>5</sup>.

Mit ansteigenden Kondensationstemperaturen ( $10 \text{ K} \leq T_{\text{Kon}} \leq 39 \text{ K}$ ) verringert sich die Höhe der reinen Kryptonstufe bei 42 K. Gleichzeitig dehnt sich die ansonsten steile Flanke der Xenondesorption zu tieferen Temperaturen aus. In der differenziellen Auftragung zeigt sich, dass der Xenondesorption jeweils eine Schulter vorgelagert ist, die sich mit zunehmender Kondensationstemperatur zu deutlich höheren Temperaturwerten verschiebt. Der Übergang zum Abdampfen von Xenon vollzieht sich dabei in einem kontinuierlichen Prozess, so dass keine eindeutige Trennung der Desorptionsprozesse möglich ist. Bei höheren Kondensationstemperaturen bildet sich offenbar ein substitutionell ungeordneter Festkörper aus, bei dem die Krypton- und Xenonatome wechselweise ersetzt werden können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Kr/Xe-Gemische bei niedrigen Kon-

<sup>5</sup>Eine Abbildung zur quantitativen Analyse des gelösten Kryptonanteils in Kr/Xe-Filmen befindet sich im Anhang.

densationstemperaturen die Tendenz zeigen, in getrennte Phasen zu separieren. Für Kondensationstemperaturen  $T_{\text{Kon}} \geq 10 \text{ K}$  ergibt sich ein Desorptionsverhalten, das den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Ar/Kr-Mischungen bei  $T_{\text{Kon}} \geq 8 \text{ K}$  stark ähnelt.

### 5.4.3 Zusammenfassende Darstellung der Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemische

Das Verhalten von Ar/Kr- und Kr/Xe-Mischungen wird in diesem Abschnitt zusammengefasst und unter Einbeziehung der in Kapitel 2 vorgestellten Ergebnisse diskutiert.

Bei hinreichend hohen Kondensationstemperaturen weisen die Desorptionsverläufe der Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemische große Ähnlichkeiten auf. Der wesentliche Anteil des Films löst sich erst bei Temperaturen auf, die weit oberhalb der Desorptionstemperatur der jeweils flüchtigeren Komponente liegen. Hieraus lässt sich folgern, dass die Gemische weder die Ausbildung stöchiometrischer Konfigurationen bevorzugen noch zu einer vollständigen Phasenseparation tendieren. Das Desorptionsverhalten deutet stark auf die Ausbildung eines substitutionell ungeordneten Festkörpers hin, bei dem die Komponenten fast vollständig ineinander gelöst sind und die Atome wechselweise ersetzt werden können.

Dieses Bild wird sowohl von experimenteller als auch theoretischer Seite untermauert. Untersuchungen von Curzon *et al.* [Cur69] mit Hilfe von Elektronenbeugungsexperimenten zeigen, dass Ar/Kr-Mischungen bei einer Kondensationstemperatur von 7 K in einer polykristallinen Festkörperstruktur kondensieren. Die Atome sitzen in einem gemeinsamen fcc-Kristall, dessen Gitterkonstante mit der Komposition variiert. Insbesondere findet man keine Refleuxe im Beugungsmuster, die auf separierte Phasen der einzelnen Komponenten hindeuten. In molekulardynamischen Simulationen von Greig *et al.* [Gre96] werden für Mischungen aus gleichen Anteilen Argon und Krypton neben substitutionell ungeordneten Konfigurationen sogar reguläre Kristallbereiche gefunden: Aufgrund der ähnlichen Größen von Argon und Krypton ( $\eta = 0,96$ ) sollte sich eine CsCl-Struktur ausbilden, in der die Atome in zwei Untergittern angeordnet sind. Die Ergebnisse der Simulationen legen nahe, dass dies sowohl nach einer abschreckenden Kondensation — aber wesentlich stärker nach einem Temperprozess der Mischung — der Fall ist. Ob und inwieweit in den untersuchten abschreckend kondensierten Filmen tatsächlich Ansätze von CsCl-Strukturen vorhanden sind, bleibt im Rahmen dieser Arbeit letztlich unbeantwortet. Eine direkte Nachweismethode von geordneten Festkörperkonfigurationen bieten Röntgenstrukturanalysen, die im Ausblick erläutert werden.

Bei niedrigen Kondensationstemperaturen ( $T_{\text{Kon}} \leq 6 \text{ K}$ ) weisen die Desorptionsverläufe von Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemischen ein deutlich voneinander abweichendes Verhalten auf. Während die Desorptionsprozesse von Ar/Kr-Gemischen auf eine fast

vollständige Lösbarkeit der Komponenten hindeuten, zeigt sich bei Kr/Xe-Gemischen eine ausgeprägte Tendenz der Komponenten zur Phasenseparation.

Hinweise für eine Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens liefern die Gleichgewichtsphasendiagramme der jeweiligen Mischungen. Bei einem Vergleich des Desorptionsverhaltens mit den Zustandsdiagrammen sind mehrere Aspekte zu berücksichtigen: Abschreckend kondensierte Filme befinden sich fernab von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, da sowohl die Kondensation als auch die Desorption in den hier durchgeführten Experimenten Nichtgleichgewichtsübergänge von der bzw. in die Gasphase darstellen (vergleiche Kapitel 2.4). Die in Kapitel 2.3.4 vorgestellten Phasendiagramme sind hingegen die Projektionen der flüssig-fest-Übergänge einer Edelgas Mischung auf die  $T$ - $x$ -Ebene. Alle Vergleiche des Phasenverhaltens mit den aus den Desorptionsprozessen erhaltenen Filmkonfigurationen sind somit unter rein qualitativen Gesichtspunkten zu sehen.

Aus Kapitel 2.3 ist bekannt, dass das Ar/Kr-System das Phasenverhalten einer festen Lösung zeigt. Die Komponenten weisen demzufolge eine unbegrenzte Mischbarkeit auf, d.h. über den gesamten Konzentrations- und Temperaturbereich der festen Phase existiert eine gemeinsame Gitterstruktur, in welche die Atome substitutionell eingebaut sind. Das Phasenverhalten für den fest-flüssig Übergang von Kr/Xe-Mischungen ist azeotroper Natur, d.h. sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase sind die Komponenten beliebig mischbar. Unterhalb einer Grenztemperatur zeigt das System in der Festkörperphase über einen großen Konzentrationsbereich eine Mischungslücke (vergleiche Abbildung 2.7). Lediglich in den Randbereichen für große und kleine Kryptonkonzentration ist eine Restlöslichkeit vorhanden.

Auffällig ist, dass das Mischungsverhalten der untersuchten abschreckend kondensierten Filme deutliche Parallelen zu den Phasendiagrammen der jeweiligen Systeme zeigt: Ar/Kr-Filme weisen unabhängig von den Präparationsbedingungen eine große gegenseitige Löslichkeit der Komponenten auf. Dies spiegelt die im Gleichgewichtsphasendiagramm vorhandene unbegrenzte Mischbarkeit der Komponenten wider. Hingegen zeigen Kr/Xe-Filme in ihrem Mischungsverhalten eine deutliche Abhängigkeit von der gewählten Kondensationstemperatur: Bei hohen  $T_{\text{Kon}}$  bildet sich ein substitutionell ungeordneter Festkörper aus, bei tiefen beobachtet man eine starke Tendenz zur Entmischung der Komponenten. Tatsächlich zeigt das Phasendiagramm von Kr/Xe-Mischungen eine Mischungslücke in der festen Phase unterhalb einer diskreten Temperatur. Im Unterschied zum Zustandsdiagramm, in dem der Wechsel von einem substitutionell ungeordneten Festkörper mit unbegrenzter Mischbarkeit zu einem in die Einzelkomponenten separierten System abrupt erfolgt, verläuft der Übergang in den abschreckend kondensierten Kr/Xe-Filmen in einem stetigen Prozess. Dies kann auf die kontinuierliche Änderung der thermischen Nichtgleichgewichtsbedingungen zurückgeführt werden, in denen die Filme präpariert werden.



Für das voneinander abweichende Phasenverhalten der Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemische führen Yantsevich *et al.* das in Kapitel 2.3.4 vorgestellte energetische Argument an, wonach eine Phasenseparation zur Absenkung der potenziellen Energie des van der Waals-Festkörpers führt. Dies ist umso erstaunlicher, da sich die Potenzialtiefenverhältnisse kaum voneinander unterscheiden ( $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,75$  für Ar/Kr,  $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0,70$  für Kr/Xe) und die treibende Kraft bei Kr/Xe-Mischungen für eine Phasenseparation somit nur unwesentlich stärker sein sollte.

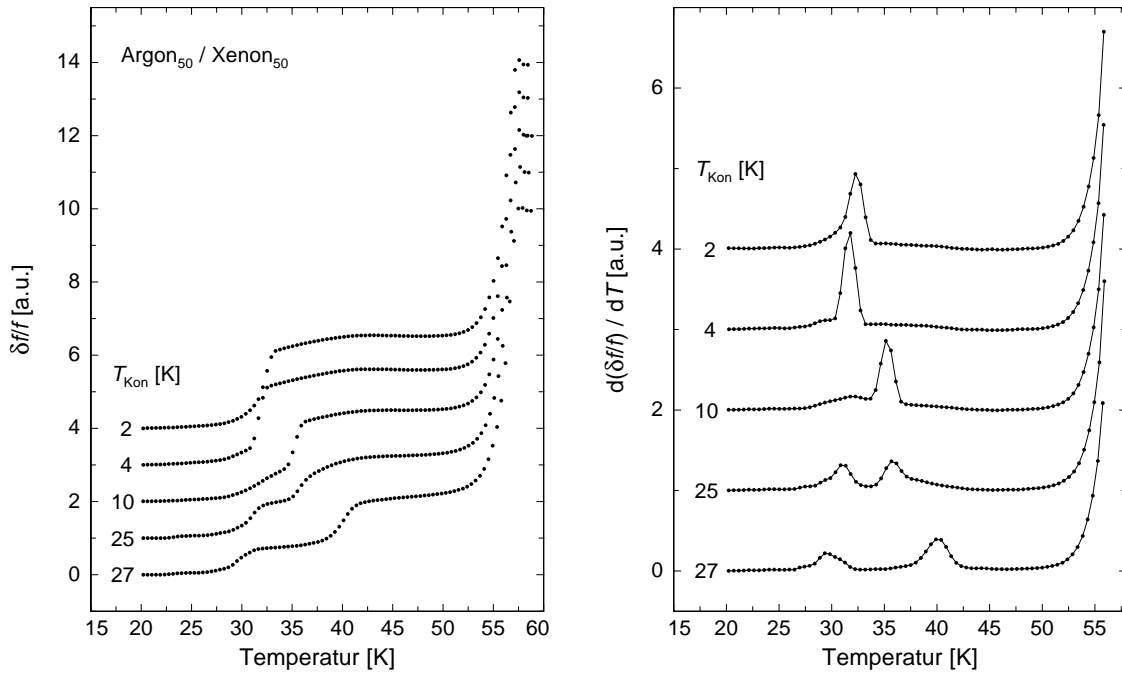
## 5.5 Argon/Xenon-Filme

Das Desorptionsverhalten von Ar/Xe-Gemischen wird im folgenden Abschnitt vorgestellt. Die Frequenzverläufe bei der Desorption von kondensierten Ar/Xe-Gemischen mit gleichen Anteilen der Komponenten sind in Abbildung 5.29 im relevanten Temperaturbereich zwischen 20 K und 60 K dargestellt. In der rechten Auftragung ist die Ableitung nach der Temperatur gezeigt, wobei die Xenondesorption aus Gründen der Übersicht nur angedeutet ist. Die einzelnen Kurven sind mit den jeweiligen Kondensationstemperaturen gekennzeichnet.

Bei Kondensationstemperaturen unterhalb von 4 K unterscheiden sich die Desorptionsverläufe nicht wesentlich: Die Frequenz zeigt eine Desorptionsstufe bei ungefähr 30 K und mündet für Temperaturen oberhalb von 33 K in einen flachen Verlauf. Aufgrund der Desorptionstemperatur von etwa 30 K ist die erste Desorptionsstufe abdampfendem Argon zuzuordnen. Bei 56 K ergibt sich die bekannte Xenondesorption. Betrachtet man das Verhalten des Ar/Xe-Films mit  $T_{\text{Kon}} = 10$  K, so spiegelt sich die einsetzende Argondesorption zunächst in einem kontinuierlichen Anstieg bis zu einer Temperatur von 34 K wider, um anschließend in eine steile Flanke bei etwa 35 K überzugehen. Bei höheren Temperaturen ist der Frequenzverlauf bis zur einsetzenden Xenondesorption flach. Bei hohen Kondensationstemperaturen ( $T_{\text{Kon}} = 25$  K bzw. 27 K) zeigen sich zwei separierte, wohl definierte Desorptionsstufen von Argon. Die erste der beiden Stufen bei etwa 30 K wird der Desorption von Atomen aus einer reinen Argonphase zugeordnet. Bemerkenswert ist, dass sich der zweite Frequenzhub bei einer kleinen Variation der Kondensationstemperatur von 35 K auf 40 K, d.h. um immerhin 5 K verschiebt.

Ar/Xe-Filme zeigen bei tiefen Kondensationstemperaturen eine deutliche Tendenz zur Phasenseparation. Die Desorptionsstufen bei ungefähr 30 K und 56 K legen nahe, dass die im Film vorhandenen Argon- und Xenonatome hier offenbar vorwiegend mit gleichartigen Atomen wechselwirken. Dieses Verhalten zeigt eine starke Ähnlichkeit zu den zuvor besprochenen Frequenzverläufen bei Kr/Xe-Gemischen im Bereich  $T_{\text{Kon}} \leq 6$  K. Für  $T_{\text{Kon}} \geq 25$  K desorbiert der Argonanteil in zwei diskreten Stufen. Neben der Auflösung der reinen Argonphase bei 30 K desorbiert das im Film enthaltene Argon bei einer zweiten Desorptionstemperatur. Dies erinnert stark an





**Abb. 5.29:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) während der Desorption von Ar/Xe-Filmen mit gleichen Anteilen der beiden Komponenten, präpariert bei verschiedenen Kondensationstemperaturen.

das Abdampfverhalten von Neon aus den Ne/(Ar, Kr, Xe)-Filmen. Allerdings zeigen sich gegenüber diesen Filmen in den Ar/Xe-Gemischen auffällige Unterschiede. Zunächst variiert die Desorptionstemperatur der zweiten Stufe außergewöhnlich stark (um etwa 5 K) mit der Kondensationstemperatur. Erstaunlich ist weiterhin, dass die Ausbildung getrennter Stufen erst bei vergleichsweise hohen Kondensationstemperaturen stattfindet. Wertet man die Stufenhöhen der bei 25 K und 27 K aufgedampften Filme analog zu Abschnitt 5.1.1 aus<sup>6</sup>, erhält man für beide Filme ein Xe/Ar-Verhältnis der zweiten Stufe von etwa 1,8. Eine Abschätzung gemäß Gleichung 5.6 für ein angenähertes Verhältnis von 2:1 ergibt mit einem Wert von  $T_{\text{Xe}_2\text{Ar}} \simeq 46$  K keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Insbesondere scheint eine Erklärung der starken Variation der Desorptionstemperatur mit dem in Abschnitt 5.3 vorgeschlagenen einfachen Bild nicht möglich. Detailliertere Aussagen über die Ausbildung fester stöchiometrischer Verhältnisse sowie über die Variation der Desorptionstemperatur der zusätzlichen Stufe mit der Kondensationstemperatur sind erst nach weiteren Messungen möglich, insbesondere nach einer systematischen Variation der Zusammensetzung der Ar/Xe-Mischungen bei einer hohen Kondensationstemperatur.

<sup>6</sup>Die entsprechenden Abbildungen aus der Auswertung sind im Anhang dargestellt.

## Vergleich der Ergebnisse mit früheren Messungen

Die Ergebnisse der Desorptionsexperimente an Ar/Xe-Mischungen werden durch die von Loistl *et al.* [Loi91] durchgeführten Schwingquarzmessungen gestützt. Diese ergeben eine empfindliche Variation der Argondesorptionstemperatur mit der Konzentration. Mit sinkender Argonkonzentration steigt die Temperatur bei der Argon signifikant den Film verlässt um mehrere Kelvin an, was mit der in Abbildung 5.29 gezeigten Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur in guter Übereinstimmung steht. Von einem stufenförmigen Abdampfverhalten wird in den bei 4,2 K präparierten Filmen nicht berichtet. Auch dieses Resultat fügt sich gut in das experimentell ermittelte Bild, dass für die Ausbildung einer zweiten Desorptionsstufe in Ar/Xe-Gemischen eine Mindestkondensationstemperatur notwendig ist.

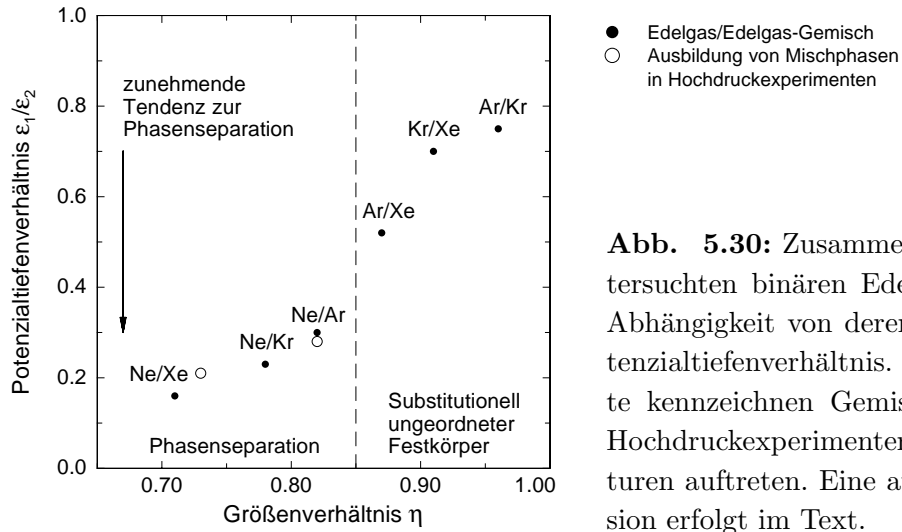
Die Resultate der Desorptionsprozesse lassen den Schluss zu, dass die Argon- und Xenonatome bei tiefen Kondensationstemperaturen ( $T_{\text{Kon}} \leq 4 \text{ K}$ ) in getrennte Phasen separieren. Erst ab Kondensationstemperaturen oberhalb von 25 K sind zwei deutlich voneinander getrennte Desorptionsstufen sichtbar. Bemerkenswert ist bei dieser Beobachtung, dass im Phasendiagramm der Ar/Xe-Mischung die Löslichkeit von Argon in Xenon in der festen Phase mit zunehmender Temperatur von etwa 5 % auf 45 % ansteigt, was mit dem gelösten Argonanteil von etwa  $x_{\text{Ar}} \simeq 40 \%$  (siehe Anhang) näherungsweise übereinstimmt. Auch in diesem System zeigen die Desorptionsexperimente somit eine Parallele zum Gleichgewichtsphasendiagramm von Argon und Xenon.

## 5.6 Zusammenfassende Diskussion

Die in den vorangegangenen Abschnitten gewonnen Ergebnisse der binären Edelgas-mischungen werden nachfolgend zusammenfassend diskutiert und mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Bei der Einordnung der experimentellen Resultate muss beachtet werden, dass es sich bei abschreckender Kondensation und Desorption um Nichtgleichgewichtsprozesse handelt. Hingegen liegt den theoretischen und experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 2.3 immer thermodynamisches Gleichgewicht zu Grunde.

### Gleichgewichtsvorhersagen für binäre Edelgasgemische

In Abbildung 5.30 sind die untersuchten Edelgasgemische in einem Diagramm in Abhängigkeit ihres Größen- und Potenzialtiefenverhältnisses aufgetragen (siehe Tabelle 2.2). Zusätzlich werden die nach Kapitel 2.3.1 gemachten Vorhersagen für das Verhalten von binären Gemischen im thermischen Gleichgewicht schematisch dargestellt. Die gestrichelte Linie bei  $\eta = 0,85$  markiert die Grenze des Größenverhältnis-



**Abb. 5.30:** Zusammenstellung der untersuchten binären Edelgasmischungen in Abhängigkeit von deren Größen- und Potenzialtiefenverhältnis. Die offenen Punkte kennzeichnen Gemische, bei denen in Hochdruckexperimenten geordnete Strukturen auftreten. Eine ausführliche Diskussion erfolgt im Text.

ses, bei der nach allen theoretischen Modellen und Simulationen der Übergang von einem substitutionell ungeordneten Festkörper zur Phasenseparation erfolgt. Der Pfeil auf der linken Seite der Abbildung kennzeichnet die nach Gleichung 2.6 zunehmende Tendenz der Gemische aufgrund des wachsenden Unterschieds in den Potenzialtiefen in getrennte Phasen zu separieren. Außerdem sind die in Kapitel 2.3.4 vorgestellten He/Ne- und H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemische, bei denen unter hohen Drücken die Ausbildung von geordneten AB<sub>2</sub>- und A<sub>2</sub>B-Mischphasen gefunden wird, durch die offenen Symbole gekennzeichnet [Lou93, Som96]. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, erstrecken sich die untersuchten Edelgasgemische über einen weiten Parameterbereich. Das Potenzialtiefenverhältnis der jeweiligen Mischung steigt monoton mit dem Größenverhältnis an. Die drei Mischungen unter Beteiligung von Neon liegen alle bei  $\eta < 0,85$  und somit links der theoretischen Grenzlinie. Für diese Gemische wird nach den theoretischen Vorhersagen demnach Phasenseparation erwartet. Die restlichen Edelgasgemische liegen bei  $\eta \geq 0,85$  und damit im Gebiet in dem sich ein substitutionell ungeordneter Festkörper ausbilden sollte.

### Kondensationsprozess von binären Gemischen

Nach den Gleichgewichtsvorhersagen wird in diesem Unterabschnitt der Einfluss der Nichtgleichgewichtsbedingungen betrachtet. Im Zentrum des Interesses steht die Frage, inwieweit die binären Mischsysteme schon während des Kondensationsprozesses ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand realisieren können. Der Kondensationsprozess von zweikomponentigen Edelgassystemen ist gegenläufigen treibenden Kräften unterworfen: Aus rein energetischen Gesichtspunkten tendieren nach Gleichung 2.6 alle binären Lennard-Jones-Mischungen zur Phasenseparation, da sich hierdurch die maximale Bindungsenergie erzielen lässt. Eine vollständige Phasentrennung setzt allerdings eine ausreichende Beweglichkeit der Teilchen während der

Kondensation voraus, bevor die Atome im Festkörperverband eingefroren werden. Andererseits begünstigt eine große Mobilität gerade die Durchmischung der Komponenten aufgrund einer Zunahme der Konfigurationsentropie des Festkörpers. Für die sich ausbildende Konfiguration in der binären Mischung ist somit die Konkurrenz zwischen Energie- und Entropiegewinn maßgebend. Die thermodynamisch stabile Anordnung ist durch das Minimum der freien Energie  $F = U - TS$  gegeben. Die Annäherung an den rein energetisch günstigsten Zustand der Phasentrennung ist um so größer, je ausgeprägter der Unterschied in den Bindungsenergien ist (siehe Gleichung 2.6). Außerdem spielen nach Kapitel 2.3.1 die Größenunterschiede der beteiligten Komponenten eine maßgebliche Rolle, deren Auswirkungen sich im Entropieterm  $-TS$  widerspiegeln.

Die thermodynamischen Betrachtungen verdeutlichen, dass die zentrale Größe beim Kondensationsprozess der Gemische die Beweglichkeit der Atome ist. Die Simulationsergebnisse aus Kapitel 2.4 legen nahe, dass die Mobilität durch verschiedene Beiträge bestimmt ist: Die Gastemperatur der Atome definiert deren kinetische Energie und die Kondensationstemperatur gibt die thermische Energie des Substrats und somit des Wärmebads vor. Die in den vorangehenden Abschnitten vorgestellten Messergebnisse zeigen, dass das Auflösungsverhalten der Festkörper sensitiv von der gewählten Kondensationstemperatur des Substrats abhängt. Zur Entwicklung eines tieferen Verständnisses dieses Einflusses auf die sich ausbildenden Filmkonfigurationen wird das Desorptionsverhalten der verschiedenen Edelgassysteme miteinander verglichen. Hierbei stehen die mit gleichen Anteilen beider Mischungskomponenten präparierten Filme im Mittelpunkt der Diskussion. Auffällig ist, dass bei vielen Gemischen ein Bereich an Kondensationstemperaturen existiert, in dem das Desorptionsverhalten keine signifikante Änderung zeigt. Die Temperaturbereiche liegen für Ne/Ar-Filme bei  $T_{\text{Kon}} \leq 1$  K, für Ar/Kr- und Ar/Xe-Mischungen bei  $T_{\text{Kon}} \leq 4$  K sowie für Kr/Xe-Gemische bei  $T_{\text{Kon}} \leq 6$  K. Vergleicht man die Werte der verschiedenen Systeme miteinander, dann hängen diese von der jeweils kleineren Komponente der untersuchten Mischung ab. Die kleinere und damit weniger stark gebundene Komponente einer Mischung besitzt beim Kondensieren eine größere Mobilität und sollte demnach einen starken Einfluss auf die sich ausbildende Filmkonfiguration haben. Unterhalb eines für das Gemisch charakteristischen Schwellwerts der Kondensationstemperatur wird die Anordnung der Atome offenbar nur durch die eingebrachte kinetische Energie der Teilchen (d.h. die Gastemperatur) und die daraus resultierende Beweglichkeit bestimmt. Erst oberhalb dieses Schwellwerts wird der zusätzliche Einfluss der Kondensationstemperatur merklich und die Filmkonfiguration ändert sich deutlich. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass schon während des Kondensationsprozesses die auftretenden Filmkonfigurationen maßgeblich festgelegt werden.

## Zusammenfassende Darstellung der experimentellen Resultate

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten werden abschließend zusammengeführt und in einem gemeinsamen Bild dargestellt. Hierzu werden zunächst anhand der Desorptionsverläufe der Mischfilme die entstehenden Festkörperkonfigurationen vereinfachend in drei Kategorien unterteilt:

**Substitutionell ungeordneter Festkörper:** kontinuierliche Desorption des größten Festkörperanteils bei Temperaturen, die oberhalb der Desorptionstemperatur eines reinen Films der schwächer gebundenen Komponente liegen;

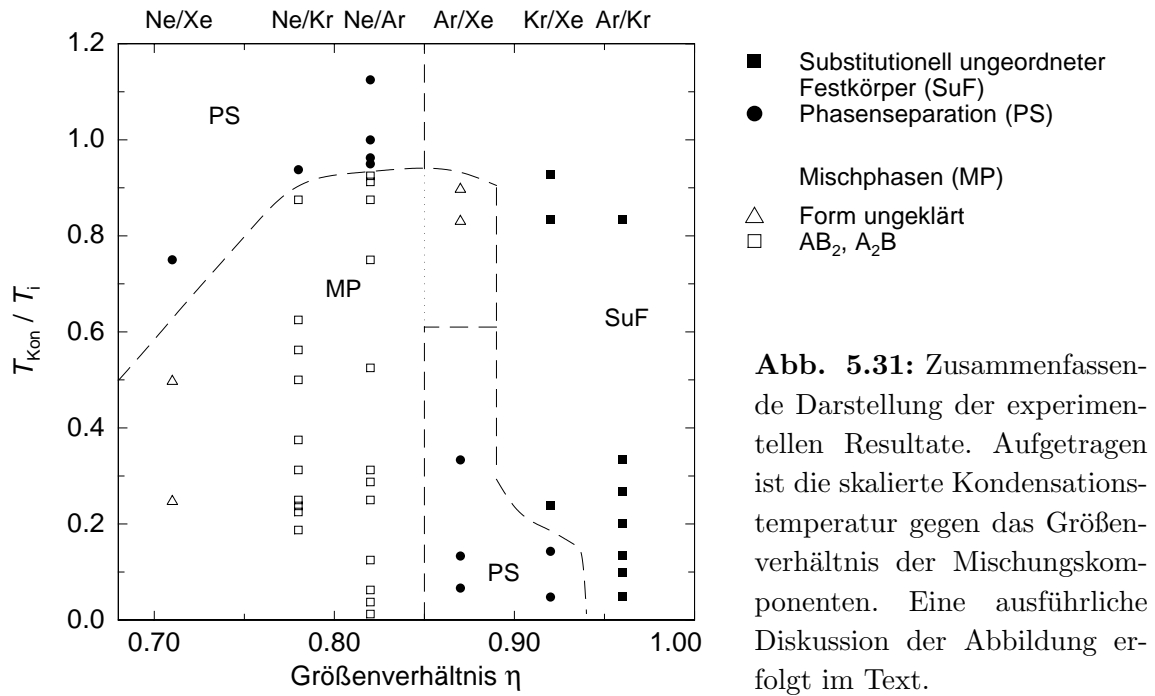
**Phasenseparation:** der Festkörper löst sich in zwei diskreten Stufen bei den jeweiligen Desorptionstemperaturen der Einzelkomponenten auf; (fast) vollständige Entmischung der Komponenten in die Einzelphasen;

**Mischphase(n):** Desorption der schwächer gebundenen Komponente in einem stufenförmigen Desorptionsprozess aus Mischphasen mit fester Stöchiometrie  $AB_2$  und  $A_2B$  sowie Mischphasen mit bislang ungeklärter Stöchiometrie.

Wie aus den Resultaten der vorangegangenen Abschnitte ersichtlich ist, ändern sich die Desorptionsprozesse in den Experimenten in Abhängigkeit des jeweiligen Präparationsparameters nicht abrupt, sondern kontinuierlich. Die Einordnung der Filme erfolgt somit nach der vorherrschenden Tendenz. Insbesondere in den Bereichen zwischen den genannten Festkörperkonfigurationen handelt es sich um einen fließenden Übergang.

Bei allen untersuchten Mischsystemen wurde die Kondensationstemperatur systematisch variiert. Dieser Präparationsparameter stellt somit eine geeignete Vergleichsgröße für das Verhalten der Gemische dar. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien der Edelgase muss die Kondensationstemperatur skaliert werden. Da für die Ausbildung der Filmstruktur beim Kondensationsprozess die Beweglichkeit der kleineren Teilchensorte entscheidend ist, bietet es sich an die Kondensationstemperatur auf die Desorptionstemperatur der jeweils flüchtigeren Komponente eines Gemischs zu normieren.

Abbildung 5.31 zeigt in einer zusammenfassenden Darstellung die aus dem Desorptionsverhalten bestimmten Filmkonfigurationen. Aufgetragen ist die normierte Kondensationstemperatur  $T_{\text{Kon}}/T_i$  gegenüber dem Größenverhältnis der Mischungen. Der Index bezeichnet die jeweils flüchtigere Komponente der Mischung, d.h. er steht in den Mischsystemen Ne/(Ar, Kr, Xe) für Neon, in Ar/Kr und Ar/Xe für Argon sowie in Kr/Xe für Krypton. Die Ordinate kann somit als Maß für die Beweglichkeit der weniger stark gebundenen Komponente beim Kondensationsprozess angesehen werden. Jeder Punkt in der Auftragung entspricht den in den vorangestellten Abschnitten gezeigten Desorptionsprozessen der einzelnen Mischfilme mit gleichen Anteilen beider Komponenten.



Die Auftragung ist mit Hilfe von gestrichelten Linien in Gebiete unterteilt, in denen das Mischungsverhalten ähnlich ist:

- Für Größenverhältnisse  $\eta > 0,87$  bilden sich in Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemischen (bei diesem System zumindest für hinreichend hohe Kondensationstemperaturen) **substitutionell ungeordnete Festkörper** aus. Dies steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen für diese Werte des Größenverhältnisses;
- **Phasenseparation** zeigt sich bei den Gemischen Ar/Xe und Kr/Xe bei kleinen Beweglichkeiten ihrer Komponenten. Hierbei scheint der wachsende Unterschied der Potenzialtiefen die treibende Kraft für die Trennung der Komponenten zu sein. Ein zweites Gebiet, in dem die Mischungen in getrennte Phasen separieren, gibt es für Größenverhältnisse  $\eta < 0,85$ . Hierbei steigt die Tendenz zur Phasenseparation von Ne/Ar- über Ne/Kr- bis zu Ne/Xe-Mischungen mit zunehmendem Größenunterschied der Komponenten deutlich an.
- Der Bereich in dem sich (stöchiometrische) **Mischphasen** ausbilden, erstreckt sich über alle Edelgasgemische mit Neon von einem Größenverhältnis  $\eta = 0,71$  bis  $\eta = 0,82$ . Bemerkenswert ist, dass sich dieses Gebiet darüberhinaus für genügend große  $T_{\text{Kon}}/T_i$  bis zu Ar/Xe-Mischungen mit einem Größenverhältnis von  $\eta = 0,87$  ausdehnt.

Nach den theoretischen Gleichgewichtsmodellen sollte sich bei diesem Wert ein substitutionell ungeordneter Festkörper ausbilden. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass die in Kapitel 2.1 angegebenen Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  des Lennard-

Jones-Potenzials in anderen Quellen leicht abweichende Werte besitzen. Benutzt man die Angaben von Nosanow [Nos80], so erhält man für das Größenverhältnis von Ar/Xe-Gemischen einen Wert von  $\eta = 0,85$ . Unter Berücksichtigung dieses Aspekts und der beobachteten Mischphasenbildung in Gemischen mit Neon erscheint eine Ausbildung von (nah)geordneten Filmkonfigurationen in Ar/Xe-Filmen durchaus möglich.

Aus Abbildung 5.31 wird deutlich, dass das Größenverhältnis der Mischungskomponenten ein bestimmender Parameter für die Ausbildung der Festkörperkonfigurationen in abschreckend kondensierten Mischfilmen ist. Im Bereich großer Beweglichkeiten ( $T_{\text{Kon}}/T_i \simeq 1$ ) zeigt sich mit kleiner werdendem Größenverhältnis  $\eta$  der Übergang von der Ausbildung eines substitutionell ungeordneter Festkörpers zur Phasenseparation. Die experimentelle Beobachtung steht dabei in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Grenzwert für binäre Mischungen im thermodynamischen Gleichgewicht von  $\eta = 0,85$ , der in der Abbildung durch die gepunktete Linie markiert ist.

Abbildung 5.31 verdeutlicht eindrucksvoll den Modellcharakter von binären Edelgassystemen für das Mischungsverhalten und die Strukturbildung von kondensierter Materie. Abhängig vom Größenverhältnis der Mischungskomponenten sowie den Präparationsbedingungen der Filme lassen sich unterschiedliche Festkörperstrukturen erzeugen und deren Übergänge studieren. Die beim Kondensationsprozess enthaltene Dynamik der Gemische wird anhand der Kombinationen Ne/Ar und Ne/Kr exemplarisch hervorgehoben. In diesen Systemen bilden sich über einen weiten Bereich an Kondensationstemperaturen wohldefinierte stöchiometrische Konfigurationen der Form  $\text{AB}_2$  und  $\text{A}_2\text{B}$  aus. Bei Ne/Ar-Gemischen wird deutlich, dass die energetisch günstigere und damit stabilere Konfiguration  $\text{A}_2\text{B}$  bereits bei niedrigeren Kondensationstemperaturen ( $T_{\text{Kon}} \leq 1 \text{ K}$ ) realisiert wird, wohingegen die weniger stabile Stöchiometrie  $\text{AB}_2$  erst oberhalb des angegebenen Schwellwerts der Kondensationstemperatur existiert.

Für das Auftreten der angegebenen Strukturen ist wesentlich, dass die Filme bei Kondensationsbedingungen präpariert werden, die eine metastabile Anordnung der Atome weit entfernt vom thermischen Gleichgewichtszustand der Phasenseparation ermöglichen. Neben den Präparationsbedingungen ist auch die attraktive Wechselwirkung der Atome von Bedeutung, da diese ein bestimmender Parameter für deren Beweglichkeit beim Kondensationsprozess ist. Die (lokale) Minimierung der freien Energie erfolgt unter den gegebenen thermodynamischen Nichtgleichgewichtsbedingungen offenbar durch Ausbildung von stöchiometrischen Mischphasen der Form  $\text{A}_2\text{B}$  bzw.  $\text{AB}_2$ . Der Verlust an innerer Energie bei der Ausbildung von Strukturen mit ungleichem Wechselwirkungspartner muss dabei durch die Erhöhung des Entropiebeitrags überkompensiert werden. Hierbei wird zunächst die energetisch vorteilhaftere Konfiguration  $\text{A}_2\text{B}$  realisiert und erst bei zunehmender Beweglichkeit der Atome die weniger stabile  $\text{AB}_2$ -Struktur.



Erst bei ausreichend hohen Kondensationstemperaturen, d.h. wenn die Beweglichkeit der Atome groß genug ist ( $T_{\text{Kon}}/T_i \simeq 1$ ), kann der thermodynamisch stabile Zustand der Phasenseparation realisiert werden.

Ob und inwieweit es sich bei den beobachteten  $A_2B$ - und  $AB_2$ -Filmkonfigurationen tatsächlich um eine Ausbildung von Übergitterstrukturen handelt (wenn auch vermutlich mit einer beträchtlichen Anzahl von Fehlstellen), lässt sich aufgrund der indirekten Nachweismethode nicht eindeutig folgern. Die gefundene Stöchiometrie und die jeweiligen diskreten Desorptionstemperaturen legen nahe, dass die Filme eine ausgeprägte Nahordnung aufweisen. Für eine mögliche Fernordnung gibt es darüber hinaus weitere Indizien aus Hochdruckexperimenten. In He/Ne- und  $H_2/CH_4$ -Gemischen treten  $AB_2$ - und  $A_2B$ -Übergitterstrukturen auf. Die Größen- und Potenzialtiefenverhältnisse dieser Mischungen weisen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der Ne/Ar- und Ne/Kr-Mischungen in den Desorptionsexperimenten auf (vergleiche Abbildung 5.30). Bei Ne/Ar-Gemischen liegt sogar das gleiche Größenverhältnis von  $\eta = 0,82$  wie bei der unter hohem Druck existierenden  $AB_2$ -Lavesphase in He/Ne-Gemischen vor. Außerdem haben die in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten  $A_2B$ - und  $AB_2$ -Phasen eine ähnliche Gitterstruktur, so dass für eine Umwandlung von der einen in die andere Struktur nur leichte Umlagerungen notwendig wären. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus den Hochdruckexperimenten lässt die Ausbildung von zweikomponentigen Kristallphasen in Edelgasmischungen für diese Größen- und Potenzialtiefenverhältnisse — wenn auch unter vollkommen anderen thermodynamischen Bedingungen — als durchaus möglich erscheinen. Eine direktere experimentelle Methode zur Beantwortung der Fragen nach der Morphologie von binären Edelgasmischungen mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen wird im Ausblick besprochen.

Das Desorptionsverhalten der binären Mischfilme lässt sich gut in die Vorhersagen der theoretischen Modelle im thermodynamischen Gleichgewicht einordnen. Trotzdem bleiben im Rahmen dieser Arbeit weiterführende Fragen unbeantwortet: Wie ist das Verhalten der Ne/Kr-Gemische zu erklären, die eine äußerst starke Abhängigkeit der Desorptionstemperaturen bei 10 K bzw. 16 K von der Kondensationstemperatur zeigen? Bildet sich auch in Ne/Xe-Gemischen eine stöchiometrische Konfiguration wie in Ne/Ar- und Ne/Kr-Mischungen aus, welche Form hat diese? Auch die Antworten auf den gesamten Fragenkomplex, der sich mit dem Verhalten von Ar/Kr-, Kr/Xe- und Ar/Xe-Gemischen bei Variation der Anfangskomposition befasst, stehen noch aus. Insbesondere harren die Fragen nach der Ursache des stufenartigen Abdampfverhaltens von Ar/Xe-Gemischen ihrer Aufklärung. Wie kann man die starke Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der Kondensationstemperatur erklären und welche möglichen Filmkonfigurationen liegen diesem Verhalten zu Grunde?

Weitere Untersuchungen an den genannten Systemen sollten die angesprochenen Problemstellungen einer Lösung näher bringen.



## 5.7 Vergleichsmessungen an Gemischen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen

Obwohl die Wasserstoffisotope  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  nur etwa ein Zehntel bzw. ein Fünftel der Neonmasse aufweisen, ist ihr Abstandsparameter  $\sigma$  sogar größer als der von Neon (vergleiche Tabelle 2.1). Die Potenzialtiefen  $\epsilon$  sind hingegen ähnlich. Ersetzt man eine Komponente eines binären Edelgasgemisches durch eines dieser Nichtedelgase, so sollten sich weitere Aussagen über den Einfluss der Lennard-Jones-Wechselwirkungsparameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  auf das Desorptionsverhalten treffen lassen.

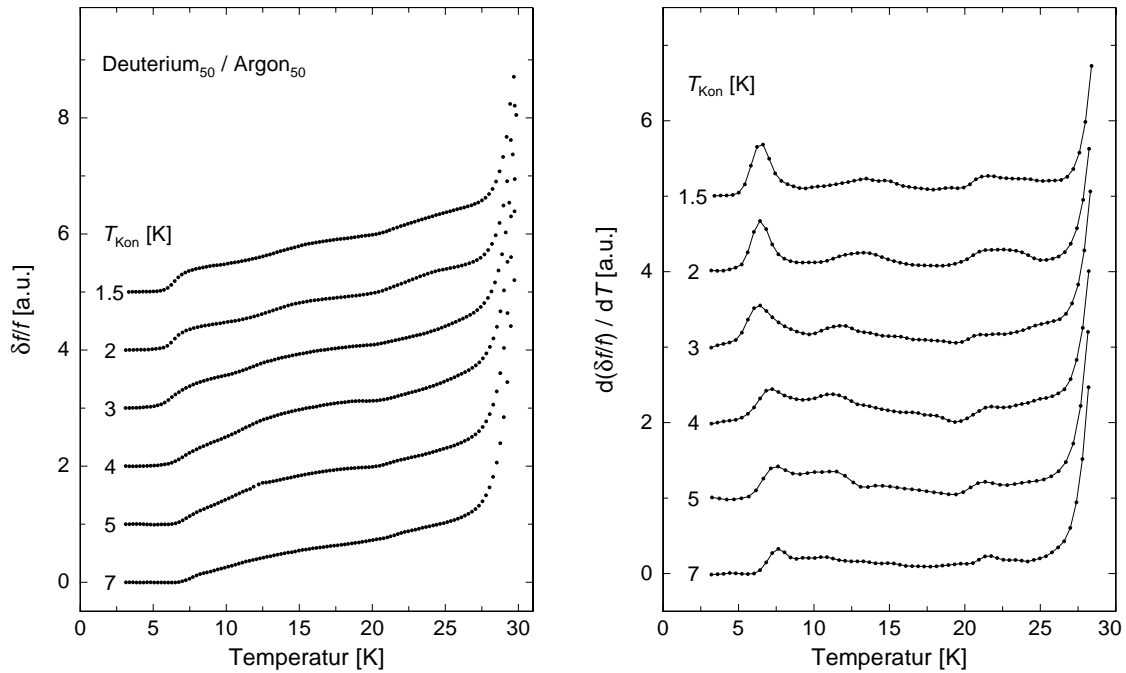
Im folgenden Abschnitt werden Messungen an Gemischen aus einem Edelgas und einem Wasserstoffisotop vorgestellt und mit dem Verhalten binärer Edelgasmischungen verglichen. Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, lässt sich die Wechselwirkung der Wasserstoffisotope  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  ebenfalls in guter Näherung mit dem Lennard-Jones-Potenzial modellieren. Neben dieser dominanten isotropen Wechselwirkung müssen im Prinzip bei  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  abhängig vom Gesamtkernspin der Moleküle zusätzliche anisotrope Beiträge berücksichtigt werden. Wie sich zeigen wird, verhalten sich jedoch die verwendeten Normalmischungen n- $\text{H}_2$  und n- $\text{D}_2$  qualitativ ähnlich, und somit sollten diese Beiträge keine maßgebliche Rolle spielen<sup>7</sup>. Eine detaillierte Betrachtung hierzu findet man im Übersichtsartikel von Silvera [Sil80].

### 5.7.1 Gemische aus Deuterium und Argon

In einer ersten Messreihe werden Mischungen aus Deuterium und Argon untersucht. Eine interessante Fragestellung ist, ob das in Ne/Ar-Filmen gefundene stufenartige Desorptionsverhalten auch in Mischungen aus Deuterium und Argon beobachtet wird.

In Abbildung 5.32 sind die Desorptionsvorgänge von  $\text{D}_2$ /Ar-Mischungen mit gleichen Anteilen Deuterium und Argon sowie die entsprechenden differenziellen Auftragungen dargestellt. In beiden Bildern ist die dominante Argondesorption nur im Ansatz gezeigt ( $m_{\text{Ar}}/m_{\text{D}_2} \simeq 10$ ). Die Desorptionsprozesse sind den jeweiligen Kondensationstemperaturen bei der Filmpräparation zugeordnet. Die Gastemperatur beträgt bei allen Gemischen ungefähr 50 K. Die Deuteriumatome desorbieren kontinuierlich über einen weiten Temperaturbereich aus dem Film. Die variierende Kondensationstemperatur führt nur zu leichten Modifikationen in den Desorptionsverläufen. In der differenziellen Auftragung erkennt man, dass es Temperaturbereiche mit bevorzugter Deuteriumdesorption gibt, die allerdings weit ausgedehnt sind. Die maximalen Desorptionsraten liegen bei etwa 6 K, 13 K und 21 K und variieren leicht mit der Kondensationstemperatur. Hierbei ist besonders beachtenswert,

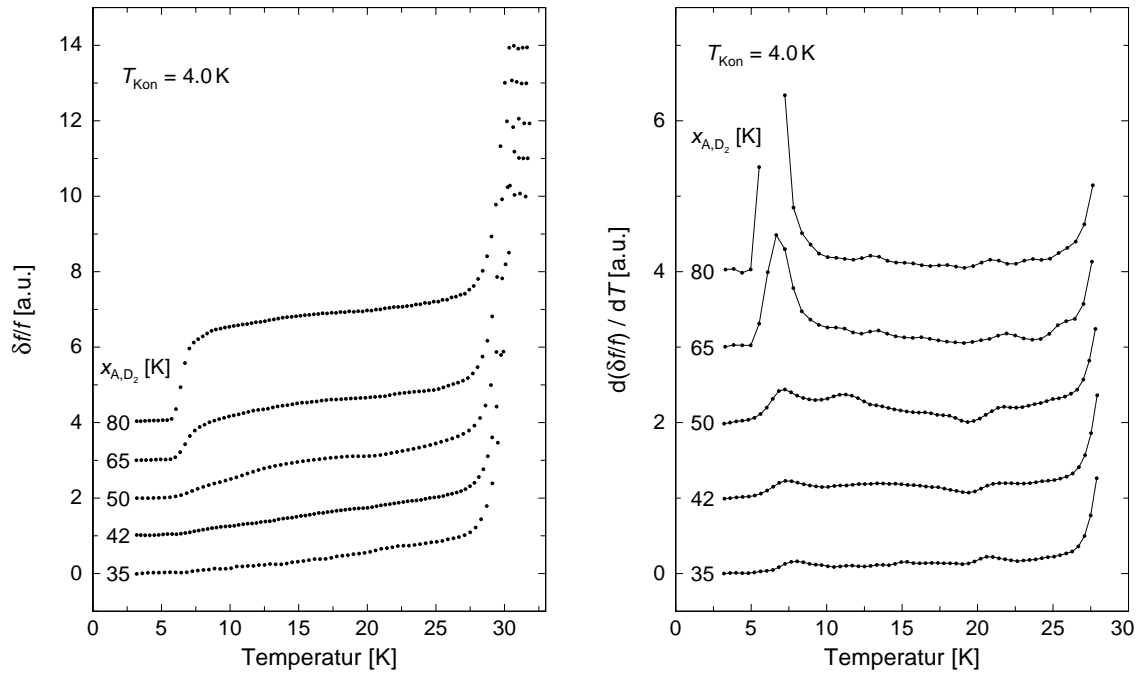
<sup>7</sup>Für Normalmischungen beträgt das Verhältnis von Ortho- zu Parawasserstoff 3/1 bei Deuterium ergibt sich ein Verhältnis von 2/1.



**Abb. 5.32:** Frequenzänderung (links) bzw. deren Ableitung nach der Temperatur (rechts) während der Desorption von  $D_2/Ar$ -Filmen mit gleichen Anteilen Deuterium und Argon. Die Desorptionsprozesse sind den jeweiligen Kondensationstemperaturen bei der Filmpräparation zugeordnet. Die Argondesorption ist in beiden Abbildungen nur im Ansatz dargestellt.

dass der einsetzende Frequenzanstieg bei etwa 6 K mit zunehmender Kondensationstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben ist. Betrachtet man jeweils das erste lokale Maximum in der differentiellen Auftragung, so verschiebt sich dieses von 6,3 K bei  $T_{Kon} = 1,5$  K auf ungefähr 7,5 K bei  $T_{Kon} = 7$  K. Mit zunehmender Kondensationstemperatur wird das Deuterium offenbar stärker in der Argonmatrix gebunden. Selbst für eine Kondensationstemperatur von 7 K, und damit oberhalb der Desorptionstemperatur von reinem Deuterium ( $T_{D_2} = 5,6$  K), ändert sich das Desorptionsverhalten der  $D_2/Ar$ -Mischung qualitativ nicht.

Abbildung 5.33 zeigt die Desorptionsverläufe von  $D_2/Ar$ -Gemischen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Kondensationsparameter der Filme betragen  $T_{Kon} = 4$  K und  $T_{Gas} = 50$  K. Im linken Bild ist die relative Frequenzänderung und rechts die Ableitung nach der Temperatur aufgetragen. Im Konzentrationsbereich  $x_{A,D_2} \leq 50\%$  desorbieren Deuteriumatome kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich von etwa 6 K bis zum Einsetzen der Argondesorption. Mit zunehmender Deuteriumkonzentration bildet sich eine Desorptionsstufe bei knapp 6 K aus, die auf das Abdampfen von Atomen aus einer reinen  $D_2$ -Phase zurückgeführt werden kann. Allerdings verlässt auch unter diesen Präparationsbedingungen ein beträchtlicher Teil des Deuteriums die Filme in einem kontinuierlichen Desorptionsprozess. Selbst bei einem Überschuss an Deuterium kommt es im Temperaturbereich



**Abb. 5.33:** Desorptionsverhalten von  $D_2/Ar$ -Gemischen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Kondensationsparameter der Filme betragen  $T_{Kon} = 4\text{ K}$  und  $T_{Gas} = 50\text{ K}$ . Die relative Frequenzänderung ist links und deren Ableitung nach der Temperatur rechts aufgetragen. Die Argondesorptionen sind in der rechten Darstellung nur in Ansätzen gezeigt, außerdem ist bei einem Film die Spitze der  $D_2$ -Desorption abgeschnitten.

zwischen 6 K und 30 K *nicht* zur Ausbildung von zusätzlichen Desorptionsstufen, die auf eine Filmkonfiguration mit fester Stöchiometrie hindeuten.

Der kontinuierliche Desorptionsverlauf bei anfänglichen Deuteriumkonzentrationen von weniger als 50 % lässt den Schluss zu, dass sich das Deuterium in eine ungeordnete Argonmatrix einlagert. Die unterschiedliche Anzahl nächster Nachbarn führt zu einer Variation der Bindungsenergien, so dass die Deuteriumatome den Festkörperverband über ein breites Temperaturintervall hinweg verlassen.

Aus den jeweiligen Lennard-Jones-Parametern der Komponenten ergeben sich in binären Edelgasmischungen Hinweise auf deren Mischungsverhalten (siehe Abbildung 5.31). Die  $D_2/Ar$ -Mischungen sollten nach den Parametern  $\sigma$  und  $\epsilon$  demnach zumindest eine Tendenz zur Ausbildung getrennter Phasen zeigen: Die Unterschiede in den Wechselwirkungsenergien der beteiligten Komponenten sind beträchtlich. Dies führt aus energetischer Sicht zu einer bevorzugten Ausbildung von Bindungen mit gleichen Wechselwirkungspartnern. Das Größenverhältnis liegt bei  $\eta < 0,85$  und sollte somit nach Kapitel 2.3.1 zu einer Separation der Komponenten in die Einzelphasen führen. Insbesondere hätte man mit den angegebenen Potenzialparametern nach den Ergebnissen der binären Edelgas-mischungen (siehe Abschnitt 5.6) eine Tendenz zur Ausbildung von Mischphasen in diesem System erwartet. Die Frequenz-

verläufe zeigen jedoch ein Desorptionsverhalten, das sich qualitativ stark von dem der Ne/Ar-Gemische unterscheidet (vergleiche Abbildung 5.2). Unter keinen Präparationsbedingungen gibt es in D<sub>2</sub>/Ar-Mischungen Anzeichen für ein stufenförmiges Desorptionsverhalten und die Ausbildung stöchiometrischer Mischphasen. Des Weiteren lässt sich auch bei höheren Kondensationstemperaturen keine Tendenz zur Ausbildung getrennter Phasen erkennen, wie dies in Ne/Ar-Gemischen der Fall ist.

Aus den beobachteten Unterschieden im Desorptions- und Mischungsverhalten von D<sub>2</sub>/Ar-Mischungen zu Ne/Ar-Gemischen lässt sich folgern, dass die bisher verwendeten Parameter des Lennard-Jones-Potenzials  $\sigma$  und  $\epsilon$  zur Beschreibung der Wasserstoffmischungen nicht ausreichend sind. Offenbar muss eine weitere Größe in die Überlegungen eingebracht werden. Aufgrund der kleinen Masse der Wasserstoffisotope H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> sind deren Eigenschaften stark von der jeweiligen Nullpunktsenergie geprägt. Die Nullpunktsbewegung der Teilchen in dem stark anharmonischen Lennard-Jones-Potenzial führt dazu, dass ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht mit der Lage des Potenzialminimums zusammenfällt. Für einkomponentige Wasserstofffestkörper spiegelt sich dies in einer Verminderung der Bindungsenergie sowie einer Aufweitung des Kristallgitters wider. Somit kann sich die Nullpunktsenergie der Teilchen auch auf das Mischungsverhalten von abschreckend kondensierten binären Filmen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen auswirken. Verwendet man zur Bestimmung des Größenverhältnisses nicht die Lennard-Jones-Parameter, sondern die gemessenen Werte der nächsten Nachbarabstände  $r_0$  von reinen Deuteriumkristallen ( $r_{0,D_2} = 3,61 \text{ \AA}$  [Sil80]) und reinen Argonkristallen ( $r_{0,Ar} = 3,76 \text{ \AA}$  [Pol64]), folgt hieraus ein Verhältnis  $r_{0,D_2}/r_{0,Ar} \simeq 0,96$ <sup>8</sup>. Dies ist der gleiche Wert wie für Ar/Kr-Mischungen, bei denen man über den gesamten Bereich an Kondensationstemperaturen die Ausbildung eines substitutionell ungeordneten Festkörpers findet. Berücksichtigt man zudem, dass die Form der Wasserstoffisotope leicht von der Kugelsymmetrie abweicht, liegt es nahe, dass die schwachen Ellipsoide die Ausbildung eines strukturell stark ungeordneten Systems begünstigen.

Zur Untersuchung des Mischungsverhaltens von Wasserstoffisotopen und Argon wurde aufgrund des günstigeren Massenverhältnisses bevorzugt Deuterium eingesetzt. Ersetzt man das D<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub>, ergibt sich qualitativ das gleiche kontinuierliche Desorptionsverhalten. Die Unterschiede liegen lediglich in der bei tieferen Temperaturen einsetzenden H<sub>2</sub>-Desorption, was auf der größeren Nullpunkts- und somit auf der kleineren Bindungsenergie von H<sub>2</sub> gegenüber D<sub>2</sub> ( $T_{H_2} = 4,2 \text{ K}$ ) beruht.

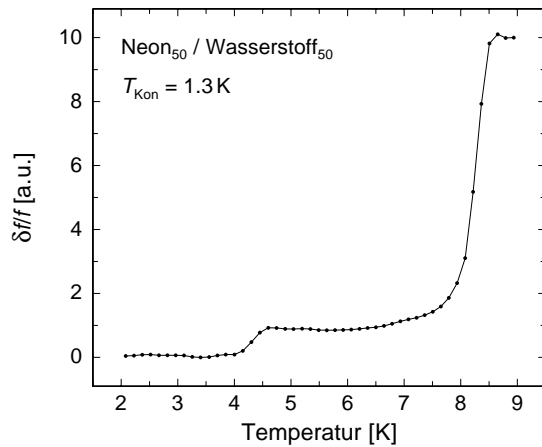
---

<sup>8</sup>Bei den Werten  $r_0$  handelt es sich um die effektiven molekularen Abstände bei  $T = 4,2 \text{ K}$ . Für das hcp-Kristallgitter von D<sub>2</sub> stimmt der Wert mit der Gitterkonstanten überein. Reine Edelgase kristallisieren im fcc-Gitter, so dass sich der nächste Nachbar in einem um den Faktor  $1/\sqrt{2}$  kleineren Abstand befindet und der effektive Atomradius von Argon somit  $r_{0,Ar} = 5,32 \text{ \AA}/\sqrt{2} \simeq 3,76 \text{ \AA}$  beträgt.

### 5.7.2 Mischungen aus Wasserstoff und Neon

Die zusätzliche Berücksichtigung der Nullpunktsenergie legt die Frage nach den Eigenschaften von Gemischen aus Neon und Wasserstoff nahe. Wendet man die gleiche Überlegung wie in Abschnitt 5.7.1 an und benutzt anstatt der Lennard-Jones-Parameter die jeweiligen nächsten Nachbarabstände  $r_0$  in einem reinen Neonkristall ( $r_{0,\text{Ne}} = 4,46 \text{ \AA} / \sqrt{2} \simeq 3,15 \text{ \AA}$  [Pol64]) und einem reinen  $\text{H}_2$ -Kristallgitter ( $r_{0,\text{H}_2} = 3,79 \text{ \AA}$  [Sil80]), ergibt sich ein Verhältnis  $r_{0,\text{Ne}}/r_{0,\text{H}_2} \simeq 0,83$ . Dies liegt nahe an dem Größenverhältnis von Ne/Ar-Gemischen ( $\eta = 0,82$ ), so dass man nach Abbildung 5.31 die Ausbildung von  $\text{A}_2\text{B}$ - und  $\text{AB}_2$ -Phasen erwarten sollte.

Abbildung 5.34 stellt den Desorptionsverlauf eines Films mit gleichen Anteilen Neon und Wasserstoff dar. Die Kondensationsparameter betragen  $T_{\text{Kon}} = 1,3 \text{ K}$  und  $T_{\text{Gas}} = 25 \text{ K}$ . Die Frequenzänderung zeigt, dass das Gemisch vollständig in die jeweiligen Einzelkomponenten separiert ( $m_{\text{Ne}}/m_{\text{H}_2} \simeq 10$ ). Zusätzliche Zwischenstufen im Temperaturbereich zwischen 4,2 K und 8 K sind nicht auszumachen. Somit gibt es in Ne/ $\text{H}_2$ -Gemischen keine Anzeichen für die Ausbildung von geordneten Mischphasen.



**Abb. 5.34:** Frequenzverlauf eines Ne/ $\text{H}_2$ -Gemisches mit gleichen Anteilen bei beiden Komponenten. Die Kondensationsparameter betragen  $T_{\text{Kon}} = 1,3 \text{ K}$  und  $T_{\text{Gas}} = 25 \text{ K}$ .

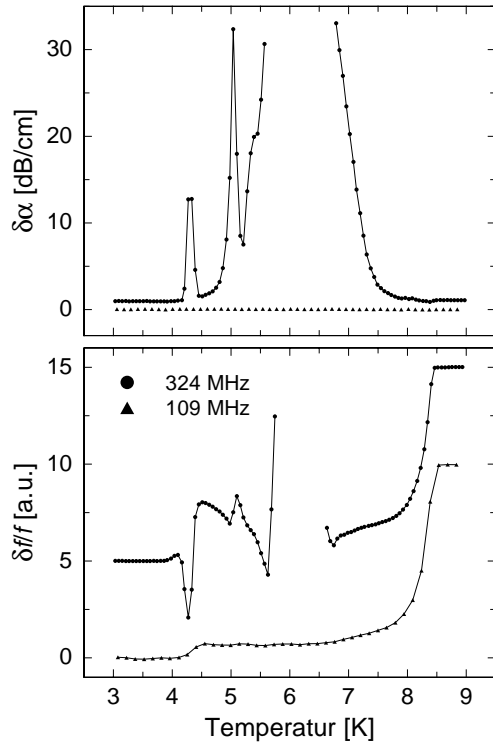
Die unterschiedlichen nächsten Nachbarabstände der beiden Gemischkomponenten verdeutlichen, dass trotz ähnlicher Wechselwirkungsparameter  $\sigma$  das  $\text{H}_2$ -Molekül aufgrund der Nullpunktsenergie signifikant größer als das Neonatom ist. In Übereinstimmung mit den theoretischen Ansätzen und Simulationen aus Kapitel 2.3.1 führt das Verhältnis von etwa 0,83 in diesem System zur vollständigen Phasenseparation der Komponenten. Durch den Vergleich des Desorptions- und Mischungsverhaltens von Ne/Ar- und Ne/ $\text{H}_2$ -Mischungen wird deutlich, dass neben dem Größenverhältnis auch der Einfluss der Nullpunktsenergien der beteiligten Komponenten eine signifikante Rolle bei der Ausbildung von stöchiometrischen Mischphasen spielt. Die große Nullpunktsenergie von Wasserstoff und die daraus resultierende Dynamik der Moleküle führt dazu, dass einfache Stöchiometrien der Form  $\text{AB}_2$  und  $\text{A}_2\text{B}$  offenbar nicht stabil sind.

### Resonanzphänomene in Ne/H<sub>2</sub>-Gemischen

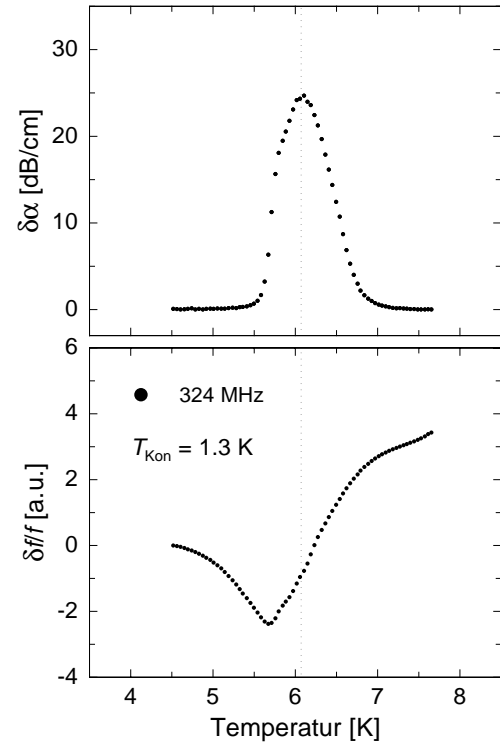
Neben der Separation der Ne/H<sub>2</sub>-Gemische in ihre Bestandteile zeigen diese Filme allerdings eine interessante Abhängigkeit der gemessenen Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung der Oberflächenwelle von der verwendeten Messfrequenz. In Abbildung 5.35 ist der Frequenz- (unten) und Dämpfungsverlauf (oben) eines weiteren Ne/H<sub>2</sub>-Films für die Grundmode sowie die dritte Harmonische dargestellt. Die Filmdicke liegt bei etwa 150 nm (die Abschätzung der Filmdicke erfolgt gemäß Abschnitt 3.1.3). Während die Grundmode keinen Unterschied zu dem in Abbildung 5.34 gezeigten Verhalten erkennen lässt, zeigen die Frequenz- und Dämpfungsänderung der 324 MHz-Mode einen auffälligen Verlauf. Bei dieser Mode nimmt die Frequenz bei einer Temperatur von ungefähr 4 K aufgrund der einsetzenden H<sub>2</sub>-Desorption zunächst zu, beginnt jedoch anschließend steil abzufallen. Bei etwa 4,3 K kommt es zu einem sprunghaften Anstieg auf einen (lokal) maximalen Wert und mündet bei 4,5 K erneut in einen abfallenden Frequenzverlauf ein. Dieses Verhalten lässt sich während des weiteren Aufheizens des Bauteils noch bei etwa 5 K und zumindest in Ansätzen bei etwa 6 K beobachten. Auch die Dämpfung der Oberflächenwelle zeigt einen charakteristischen Kurvenverlauf. Während die Frequenz abnimmt, steigt die Dämpfung der Rayleighwelle stark um bis zu 30 dB an. Die maximalen Werte werden bei denjenigen Temperaturen erreicht, bei denen die relative Frequenzänderung die sprunghaften Wechsel aufweist. Bei etwa 5,5 K ist die Dämpfung der Welle so groß, dass eine Signaldetektion nicht mehr möglich ist. Erst ab etwa 6,7 K ist die Rayleighwelle der 324 MHz-Mode wieder messbar. Im Frequenzverlauf erkennt man bereits die einsetzende Neondesorption.

In Abbildung 5.36 ist die Entwicklung der Messgrößen der dritten Harmonischen eines ungefähr 130 nm dicken Ne/H<sub>2</sub>-Films in einer vergrößerten Darstellung aufgetragen. Deutlich ist der charakteristische Verlauf der Messgrößen im Temperaturbereich zwischen 4,5 K und 7,5 K, d.h. nach erfolgter H<sub>2</sub>-Desorption zu erkennen. Die Frequenz nimmt nach Durchlaufen des Minimums keinen maximalen Wert mehr an, da die Neondesorption bereits einsetzt und der Verlauf somit in einen Anstieg einmündet.

Weitere Experimente mit variierenden Schichtdicken und unter Verwendung der höheren Harmonischen des Bauteils zeigen, dass der charakteristische Verlauf der Messgrößen bei höheren Frequenzen zunehmend bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Außerdem sind für höhere Kondensationstemperaturen kleinere Schichtdicken zur Ausbildung dieses Frequenz- und Dämpfungsverlaufs notwendig. Die genannten Beobachtungen deuten darauf hin, dass es sich bei diesem Verhalten um ein bereits aus Untersuchungen an kondensierten reinen Wasserstofffilmen bekanntes Phänomen handelt. Die Oberflächenwellen koppeln hierbei an resonatorartige Strukturen auf dem Substrat an, die während des Temporns entstehen. Die Ausbildung von Inseln wird auf das nichtbenetzende Verhalten von Wasserstoff zurückgeführt



**Abb. 5.35:** Frequenz- (unten) und Dämpfungsverlauf (oben) eines etwa 150 nm dicken Ne/H<sub>2</sub>-Gemisches mit gleichen Anteilen beider Komponenten. Für die Präparationsparameter gilt:  $T_{\text{Kon}} = 1,3 \text{ K}$  und  $T_{\text{Gas}} = 25 \text{ K}$ . Gezeigt sind die 109 MHz- und die 324 MHz-Mode.



**Abb. 5.36:** Vergrößerter Bereich des Frequenz- (unten) und Dämpfungsverlaufs (oben) eines etwa 130 nm dicken Ne/H<sub>2</sub>-Films. Dargestellt ist das Frequenz- und Dämpfungssignal der dritten Harmonischen im Bereich von 6 K. Die gestrichelte Linie markiert das Dämpfungsmaximum.

[Cla94, Cla95, Fle00]. Mit zunehmender Temperatur und Temperdauer wachsen die Kristallite an, so dass die Eigenfrequenz der resonatorartigen Strukturen sinkt und eine Anregung von Eigenmoden durch die Oberflächenwellen möglich wird. Aufgrund der vergleichsweise kleinen Schichtdicke der Filme ist die laterale Ausdehnung der Inseln der entscheidende Parameter. Abschätzungen der Eigenfrequenzen der Resonatoren liegen im Bereich von 300-500 MHz, was unter Berücksichtigung der Schallgeschwindigkeit von Wasserstofffilmen einer lateralen Ausdehnung von etwa  $2\text{-}3 \mu\text{m}$  entspricht [Cla94].

Betrachtet man nochmals Abbildung 5.35, so ist die erste Resonanz bei ungefähr 4,3 K auf die Ausbildung von Wasserstoffkristalliten zurückzuführen, die sich bei einer gewissen Grundmobilität von Wasserstoff ausbilden. Das Kristallwachstum ist dabei vom gegenläufigen Effekt der Wasserstoffdesorption überlagert. Bemerkenswert ist, dass dieses aus reinen Wasserstofffilmen bekannte Phänomen auch in Gemischen aus Wasserstoff und Neon auftritt. Der Frequenzverlauf der Grundmode zeigt, dass bei etwa 4,5 K die Desorption von Wasserstoff aus dem Film abgeschlossen ist. Somit sind



insbesondere die oberhalb der  $\text{H}_2$ -Desorptionstemperatur auftretenden Resonanzen bei etwa 5 K und 6 K erstaunlich. Die hierfür verantwortlichen Strukturen sind direkt nach dem Aufdampfen der Filme offenbar noch nicht vorhanden und können nur durch strukturelle Veränderungen des auf dem Substrat verbleibenden Neons verursacht werden. Nach der Desorption des Wasserstoffs bleiben Neoninseln zurück, die mit zunehmender Temperatur anwachsen und ebenfalls Kristallite ausbilden, die als resonante Absorptions- und Streuzentren für die Oberflächenwellen fungieren. Aufgrund der kleineren Schallgeschwindigkeit von Neon (siehe Tabelle 3.1) ist eine Absorption der Rayleighwelle schon bei kleineren Ausdehnungen der Kristalle (im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$ ) möglich.

Für den bei 5 K auftretenden Verlauf bedarf es einer kritischen Nachbetrachtung, da sich hier mehrere Auffälligkeiten ergeben. Zunächst ist der Temperaturbereich verglichen mit der 6 K-Resonanz vergleichsweise schmal und überlagert diese sogar. Außerdem tritt der Effekt in dem Film mit geringfügig geringerer Schichtdicke in Abbildung 5.36 nicht auf. Als Erklärung hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten an: Entweder die Oberflächenwellen koppeln an unterschiedliche Schwingungsformen mit verschiedenen Frequenzen der wachsenden Neonkristallite an, wobei sich die Eigenmoden sensitiv in Abhängigkeit von der Schichtdicke anregen lassen, oder es handelt sich bei dem Verhalten bei etwa 5 K um einen experimentellen Artefakt. Wird die Messfrequenz beim Umschalten zwischen den verschiedenen Bauteilmodes nicht ordnungsgemäß an den Frequenzgenerator übergeben, dann muss sich die Frequenzregelung entlang der periodischen Kennlinie des Mischersignals erst einem neuen stabilen Arbeitspunkt annähern (vergleiche Abbildung 3.9). Auch dies kann zu einer Frequenzvariation und der Vortäuschung eines Dämpfungsmaximums führen. Da typischerweise mit allen vier Moden gemessen wurde, kann dieser Vorgang einige Minuten dauern, so dass diese Möglichkeit nicht unrealistisch erscheint. Wie der Vergleich der Abbildungen 5.35 und 5.36 verdeutlicht, ist der charakteristische Verlauf bei etwa 6 K jedoch reproduzierbar und somit über jeglichen Zweifel eines experimentellen Artefakts erhaben.

Auch in reinen Neonfilmen wird die Absorption und Streuung der Oberflächenwellen beobachtet [Cla94]. Allerdings tritt das Kristallwachstum in diesen Filmen die Absorption und Streuung der Oberflächenwellen erst bei Temperaturen in der Nähe der Desorptionsschwelle von Neon signifikant in Erscheinung. Dass in  $\text{Ne}/\text{H}_2$ -Gemischen schon bei niedrigeren Temperaturen resonante Strukturen auftreten, lässt sich durch die Anwesenheit des Wasserstoffs beim Kondensationsprozess der Mischungen erklären. Offenbar separieren die einzelnen Komponenten bevorzugt in die getrennten Phasen aus reinem Wasserstoff und Neon. Hiermit ist schon in diesem Stadium des Experiments eine räumlich Trennung der Komponenten in die Einzelphasen vorgegeben. Insbesondere sollten separierte und damit besser definierte Wachstums- bzw. Nukleationskeime als in reinen Neonfilmen vorliegen. Beim Tempern wachsen



zunächst die  $\text{H}_2$ -Kristallite an und wechselwirken resonant mit der Oberflächenwelle. Nach der Wasserstoffdesorption bleiben die vom Kondensationsprozess herrührenden kleinen Neonkristallite mit einer gegenüber reinen Neonfilmen vergleichsweise großen Porosität zurück. Dadurch ist der Anteil an Oberflächenatomen größer. Dies macht sich in der Mobilität der Neonatome bemerkbar, da der dominante Transportmechanismus durch Oberflächendiffusion gegeben ist [Cla94, Cla95]. Somit ist nur eine vergleichsweise geringe Anzahl an Umlagerungen in der Filmstruktur zur Ausbildung von resonatorartigen Strukturen notwendig, die sich schon bei niedrigeren Temperaturen bemerkbar machen.

Ein weiteres Indiz dafür, dass es in den zurückbleibenden Neonfilmen zu Umlagerungsprozessen kommt, ist durch niederfrequente Messungen mit Hilfe von Double Paddle-Oszillatoren gegeben [Hei02]. Hierbei wurden etwa  $30\text{ }\mu\text{m}$  dicke Neonfilme bei einer Temperatur von etwa 200 mK auf dem Oszillator kondensiert. Beim Aufheizen der Filme steigt die innere Reibung des Bauteils ab einer Temperatur von etwa 5 K um mehr als eine Größenordnung an. Der Verlauf der Messgröße kann annähernd mit einem thermisch aktivierten Relaxationsprozess beschrieben werden. Auch wenn die mikroskopische Ursache für dieses Verhalten nicht abschließend geklärt werden konnte, liegt es nahe, dass mit der Änderung der Messgröße eine strukturelle Umlagerung verbunden ist. Diese tritt ungefähr bei den gleichen Temperaturen in Erscheinung, wie die in  $\text{Ne}/\text{H}_2$ -Gemischen beobachtete Ankopplung der Oberflächenwellen an die Neonkristallite.

### Abschließende Betrachtung

Unter Berücksichtigung der Auswirkungen der Nullpunktsenergie lassen sich die untersuchten Gemische aus Wasserstoffisotopen und Edelgasen mit den binären Edelgasmischungen vergleichen.  $\text{D}_2/\text{Ar}$ -Gemische weisen mit einem Verhältnis der nächsten Nachbarabstände von 0,96 den gleichen Wert wie  $\text{Ar}/\text{Kr}$ -Mischungen auf und bilden demnach einen (substitutionell) ungeordneten Festkörper. Das gleiche gilt für  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Mischungen mit einem Verhältnis das nahe bei 1,0 liegt. Beide Gemische zeigen somit das nach den theoretischen Modellen und Simulationen in Abhängigkeit vom Größenverhältnis der Komponenten vorhergesagte Gleichgewichtsverhalten.

In  $\text{Ne}/\text{H}_2$ -Mischungen mit einem Größenverhältnis von 0,83 beobachtet man eine vollständige Separation der einzelnen Komponenten. Offenbar kann dieses System dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Phasenseparation sehr nahe kommen, so dass eine Ausbildung von Mischphasen der Form  $\text{AB}_2$  und  $\text{A}_2\text{B}$  unterbleibt. Anhand der Edelgasmischungen wird im vorangehenden Unterkapitel gezeigt, dass die Beweglichkeit der Mischungskomponenten einen großen Einfluss auf die sich ausbildende Festkörperstruktur haben. Bei  $\text{Ne}/\text{H}_2$ -Gemischen liegt neben der Mobilität beim Kondensationsprozess noch eine vergleichsweise große Dynamik

der  $\text{H}_2$ -Moleküle aufgrund ihrer Nullpunktsenergie vor.

Für eine genauere Analyse des Einflusses der Nullpunktsenergie wären vergleichende Messungen an Ne/HD- und Ne/D<sub>2</sub>-Gemischen interessant: Das Größenverhältnis der beteiligten Komponenten steigt mit zunehmender Isotopenmasse an: Für Ne/HD-Gemische ergibt sich  $r_{0,\text{Ne}}/r_{0,\text{HD}} = 3,15 \text{ \AA}/3,65 \text{ \AA} \simeq 0,86$  [Sil80] und für Ne/D<sub>2</sub>-Mischungen  $r_{0,\text{Ne}}/r_{0,\text{D}_2} = 3,15 \text{ \AA}/3,61 \text{ \AA} \simeq 0,88$ . In beiden Systemen ist somit die theoretische Grenze von 0,85 überschritten und es sollte sich eine deutliche Tendenz zur Ausbildung eines substitutionell ungeordneten Festkörpers zeigen. Insbesondere sollten die Systeme nicht vollständig in getrennte Phasen entmischen.

Weitere Messungen an binären Gemischen aus Wasserstoffisotopen und Edelgasen eröffnen somit eine vielversprechende Möglichkeit zur Entwicklung eines besseren Verständnisses für den Einfluss der Nullpunktsenergie auf das Mischungs- und Entmischungsverhalten dieser Systeme.

## 6. Ausblick

Mit dem in Kapitel 4 vorgestellten Kannenkryostaten und der Messtechnik akustischer Oberflächenwellen liegt ein effizienter und kompakter experimenteller Aufbau vor. Das System gewährleistet die systematische Untersuchung des Desorptionsverhaltens von abschreckend kondensierten Festkörpern über einen weiten Bereich an Präparationsbedingungen.

Neben den naheliegenden Fragestellungen, die bei der zusammenfassenden Diskussion im letzten Kapitel bereits angesprochen wurden, sind weiterführende Experimente angedacht. Eine Möglichkeit, die Untersuchungen an binären Mischungen zu erweitern, bieten Gemische aus einem Edelgas oder Wasserstoffisotop mit Methan ( $\text{CH}_4$ ). Methan weist aufgrund seiner Stöchiometrie ebenfalls Kugelsymmetrie auf und seine Wechselwirkung lässt sich daher mit dem Lennard-Jones-Potenzial beschreiben. Mit einem Abstandsparameter von  $\sigma = 4,0 \text{ \AA}$  ist das Molekül ähnlich groß wie Xenon, besitzt jedoch mit einer Potenzialtiefe von  $\epsilon/k_B = 178 \text{ K}$  eine Wechselwirkungsstärke in der Größenordnung von Krypton [Hae81]. Außerdem beträgt die Masse nur 16 amu und ist damit sogar kleiner als die von Neon (20 amu). Insbesondere in Ne/ $\text{CH}_4$ -Mischungen sollte sich dies aufgrund des massesensitiven Messprinzips als durchaus vorteilhaft erweisen. Quervergleiche mit Ne/(Ar, Kr, Xe)-Gemischen können weitere Aussagen darüber liefern, inwieweit das Größen- und Potenzialtiefenverhältnis beim Kondensationsprozess und bei der Ausbildung stöchiometrischer Filmkonfigurationen maßgeblich sind.

Des Weiteren bieten sich Untersuchungen an Mischungen mit einem Edelgas und einem linearen Molekül wie Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) oder mit von der Kugelsymmetrie abweichenden Molekülen wie Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) an, um mehr über den Einfluss der Form der Moleküle auf die Ausbildung bestimmter Filmkonfigurationen zu lernen.

Ein weites Feld an Möglichkeiten eröffnen ternäre Mischungen. Hierbei können zunächst die Edelgase unter sich in dreikomponentigen Systemen gemischt und untersucht werden. Im Zentrum des Interesses stehen hierbei Fragen, die beispielsweise das bevorzugte Mischungsverhalten der beteiligten Komponenten betreffen. Lösen sich die dreikomponentigen Systeme vollständig ineinander oder schließen sich mit größerer Häufigkeit zwei der drei Komponenten zu einer Mischphase zusammen? Auch ternäre Gemische mit Helium stellen eine interessante Alternative dar. Durch zusätzliche Beigabe von Helium in ein Gemisch aus Neon und Argon sind während des Kondensationsprozesses zusätzliche Atome vorhanden, die aufgrund ihres hohen Dampfdrucks nicht auf dem Substrat adsorbieren und spätestens beim Tempern

des Films desorbieren. Eine naheliegende Frage ist, ob sich beim Aufdampfen einer solchen Mischung ein besonders poröser Festkörper bildet und ob dies wiederum Auswirkungen auf die Ausbildung der binären Ne/Ar-Mischungen beobachteten stöchiometrischen Konfigurationen hat.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ergeben sich starke Indizien für mögliche Übergitterstrukturen in kondensierten binären Edelmischungen. Allerdings bleiben aufgrund der indirekten Nachweismethode einige fundamentale Fragen in diesen Modellsystemen zunächst unbeantwortet: Wie sieht die Nahordnung in den Filmen aus und handelt es sich bei den stöchiometrischen Konfigurationen tatsächlich um Filme mit Fernordnung? Welche lateralen Ausdehnungen haben die möglichen kristallinen Phasen? Inwieweit sind Temperprozesse für die Ausbildung von gleichgewichtsnäheren Konfigurationen maßgeblich? Welches ist der dominante mikroskopische Prozess, der zur Relaxation der Filme führt (denkbar wären z.B. Oberflächendiffusion oder Leerstellendiffusion)?

Aussagen über die strukturelle Anordnung und Morphologie der Filme bei der Kondensation sowie die Veränderungen beim Tempern sind experimentell über Röntgenstrukturanalysen zugänglich, die einen notwendigen nächsten Schritt bei der Fortführung von Experimenten mit abschreckend kondensierten Filmen darstellen. Hierzu wird im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Dosch am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart ein weiterer experimenteller Aufbau konzipiert, der die Untersuchung von aus der Gasphase kondensierten Filmen mit Röntgenstrahlen ermöglicht. Zur Untersuchung der Gemische können verschiedene experimentelle Techniken eingesetzt werden, die sowohl über die Nahordnung der Filme als auch über eine mögliche Fernordnung Auskunft geben. Neben der Reflektivität des Strahls aus der man Angaben über die Schichtdicke, die Dichte des Films sowie über die Oberflächenrauigkeit erhält, sind insbesondere Messungen unter streifendem Einfall (engl. *grace-incident diffraction*, GID) geplant. Bei dieser Methode orientiert man die zu untersuchende Oberfläche in einem flachen Winkel zum einfallenden Strahl. Hierbei kommt es zur Totalreflexion des Röntgenstrahls und somit zur Ausbildung einer evaneszenten Welle. Die Amplitude dieser Welle fällt exponentiell in das zu untersuchende Material ab, behält allerdings entlang der Oberfläche ihren oszillatorischen Charakter bei. Die evaneszente Welle kann somit durch Beugung an möglichen periodischen Strukturen innerhalb der Ebene Anlass zu Braggreflexen geben. Oberflächennahe Bereiche bis zu einer Eindringtiefe in der Größenordnung der verwendeten Röntgenwellenlänge können hiermit auf eine mögliche Fernordnung hin untersucht werden (für eine Übersicht sei auf das Buch [Dos92] verwiesen).

Es besteht die Zuversicht, dass die aufgeworfenen Fragestellungen in Fortführung und Erweiterung dieser Arbeit in nicht allzu ferner Zukunft bearbeitet und beantwortet werden können.

## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden akustische Untersuchungen an abschreckend kondensierten Edelgas- und Wasserstofffilmen durchgeführt. Der Schwerpunkt der Messungen lag auf dem Desorptionsverhalten von binären Mischsystemen aus Edelgasen sowie zweikomponentigen Gemischen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen. Aufgrund ihrer einfachen van der Waals-Wechselwirkung besitzen derartige Systeme einen modellhaften Charakter, der sie sowohl für theoretische Beschreibungen als auch für experimentelle Untersuchungen prädestiniert. Durch die Kombination verschiedener Edelgase und Wasserstoffisotope lassen sich binäre Mischungen präparieren, deren Bindungsenergien und Größenverhältnisse über einen weiten Bereich verteilt sind, ohne dass die einfache Natur der Wechselwirkung geändert wird.

Der Großteil der Messungen wurde in einem im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten  $^4\text{He}$ -Verdampferkryostaten durchgeführt. Dieses System ist für den Einsatz in Heliumvorratskannen konzipiert und speziell für die Filmpräparation und die effiziente Durchführung von Desorptionsexperimenten im Temperaturbereich zwischen 1 K und 60 K ausgelegt. Als Untersuchungsmethode dienten akustische Oberflächenwellen, deren Schallgeschwindigkeit sich signifikant ändert, wenn die Laufstrecke von einem dünnen Film belegt wird. Diese Eigenschaft ermöglicht in-situ Messungen von Massenänderungen beim Aufdampfen und Desorbieren der Filme. Die binären Edelgasmischungen wurden aus der Gasphase abschreckend auf einen Oberflächenwellensensor kondensiert. Durch geeignete Wahl der Aufdampfbedingungen — Kondensationstemperatur des Substrats, Gastemperatur des Gemischs sowie dessen Zusammensetzung — ergibt sich die Möglichkeit die Gemische über einen weiten Parameterbereich zu präparieren. Aus dem Desorptionsverhalten der Filme konnten Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse, das Löslichkeitsverhalten sowie mögliche strukturelle Konfigurationen der Mischsysteme gezogen werden.

Die Untersuchungen an Ne/Ar-Filmen ergeben ein *stufenförmiges* Desorptionsverhalten. Die systematische Variation der Kondensationstemperatur und der Gemischkomposition zeigt, dass Neonatome über einen weiten Bereich an Präparationsbedingungen den Film bei diskreten Temperaturwerten verlassen. Neben den bereits bekannten Desorptionen aus einer reinen Neonphase bei 8 K und einer  $\text{Ar}_2\text{Ne}$ -Struktur bei 20 K, wird eine zusätzliche Desorptionsstufe bei ungefähr 12 K beobachtet. Die Analyse der Stufenhöhen ergibt eine Mischphase der Form  $\text{Ne}_2\text{Ar}$ .

Messungen an Ne/Kr- und Ne/Xe-Gemischen zeigen, dass auch in diesen Systemen ein stufenartiges Abdampfverhalten des Neons auftritt. Die jeweiligen Desorptionstemperaturen sind gegenüber Ne/Ar-Mischungen verschoben. Die zu Grunde liegenden Filmkonfigurationen in Ne/Kr-Gemischen sind von der Form  $\text{Ne}_2\text{Kr}$  und

Kr<sub>2</sub>Ne und entsprechen denjenigen in Ne/Ar-Filmen. Ne/Xe-Mischungen weisen eine deutlich reduzierte Tendenz zur Ausbildung von Mischphasen auf. Bei diesen Gemischen gibt es nur *eine* zusätzliche Stufe, die über einen eingeschränkten Bereich an Kondensationsparametern existiert und in der signifikant weniger Neon gebunden ist, als in den A<sub>2</sub>B-Konfigurationen der Ne/Ar- und Ne/Kr-Gemische. Die Systeme Ne/Ar, Ne/Kr und Ne/Xe zeigen in der genannten Reihenfolge eine zunehmende Tendenz zur Separation in die Einzelphasen. Die Analyse der Desorptionsprozesse ergibt, dass das abnehmende Größenverhältnis und der zunehmende Unterschied in den Potenzialtiefen maßgeblich sind. Für die Ne/Ar- und Ne/Kr-Mischungen folgt aus einer einfachen Abschätzung der Bindungsenergien der AB<sub>2</sub>- und A<sub>2</sub>B-Konfigurationen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Desorptionstemperaturen.

Anhand von Ne/Kr-Gemischen wurde in einer weiteren Messreihe der Einfluss der Gastemperatur auf die entstehenden Filmkonfigurationen untersucht. Die Ergebnisse legen nahe, dass die bei höheren Gastemperaturen präparierten Filme stärker zur Phasenseparation neigen. Die Systeme gelangen offenbar zunehmend in den Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts, für das theoretische Modelle und Simulationen übereinstimmend die Trennung der Komponenten vorhersagen.

Die Desorption von Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemischen, die bei hinreichend hohen Kondensationstemperaturen präpariert wurden, erfolgt im Wesentlichen in einem *kontinuierlichen* Prozess. Die leichtere Komponente löst sich aus dem Film erst bei Temperaturen, bei denen auch die schwerere desorbiert. Dieses Verhalten deutet auf die Ausbildung eines substitutionell ungeordneten Festkörpers hin, bei dem die Komponenten wechselweise ersetzt werden können. Bei niedrigen Kondensationstemperaturen zeigen die Systeme hingegen signifikante Unterschiede, was deutliche Parallelen zu den jeweiligen Gleichgewichtsphasendiagrammen aufweist.

Bei tiefen Kondensationstemperaturen separieren Ar/Xe-Mischungen in getrennte Phasen, bei hohen hingegen bildet sich eine Mischphase aus. Auffällig ist, dass das Auftreten und die Lage der damit verbundenen Desorptionsstufe wesentlich stärker von der Kondensationstemperatur abhängt als in Ne/(Ar, Kr, Xe)-Gemischen.

Die starke Abhängigkeit des Desorptionsverhaltens von der Kondensationstemperatur zeigt, dass die jeweilige Filmkonfiguration bereits beim Kondensationsprozess der Mischung maßgeblich festgelegt wird. Inwieweit der thermodynamische Gleichgewichtszustand realisiert wird, hängt von der Beweglichkeit der Teilchen ab, die sich als Verhältnis aus Kondensations- und Desorptionstemperatur der flüchtigeren Komponente darstellen lässt. Neben den Nichtgleichgewichtsbedingungen hat das Größenverhältnis der Edelgasatome einen entscheidenden Einfluss auf deren Mischungsverhalten. In Abhängigkeit dieser Parameter stellt sich folgendes Gesamtbild dar:

- Bei kleinen Beweglichkeiten und Größenverhältnissen von  $0,71 \leq \eta \leq 0,87$  (d.h. in den Systemen Ne/(Ar, Kr, Xe) sowie Ar/Xe) bilden sich Mischphasen aus — in Ne/Ar- und Ne/Kr-Gemischen mit der Stöchiometrie AB<sub>2</sub> und A<sub>2</sub>B.

- Für die Existenz der Mischphasen ist die Präparation der Filme unter Nichtgleichgewichtsbedingungen entscheidend. Erst die eingeschränkte Beweglichkeit der Atome verhindert die (thermodynamisch stabile) Phasenseparation der Komponenten und eröffnen dem System die Möglichkeit, metastabile stöchiometrische Mischkonfigurationen auszubilden.
- Für ausreichend hohe Beweglichkeiten und ähnliche Größen der beteiligten Atome (Größenverhältnis  $\eta = 0,96$  bei Ar/Kr-Gemischen bzw.  $\eta = 0,92$  bei Kr/Xe) bildet sich vorzugsweise ein substitutionell ungeordneter Festkörper aus. Mit wachsendem Größenunterschied der Komponenten ( $\eta < 0,85$ , d.h. alle Gemische mit Neon) separieren die Mischungen zunehmend in getrennte Phasen.

Das letztgenannte Resultat steht in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen theoretischer Modelle und Simulationen im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses Ergebnis wird von Vergleichsmessungen an binären Mischungen aus Edelgasen und Wasserstoffisotopen unterstützt. Allerdings zeigt sich in diesen Systemen deutlich, dass die Dynamik der Wasserstoffisotope aufgrund ihrer großen Nullpunktenergie *auch* in Gemischen mit Edelgasen eine maßgebliche Rolle spielt.

Die Ergebnisse verdeutlichen eindrucksvoll den Modellcharakter von binären Edelgassystemen für das Mischungsverhalten und die Strukturbildung von kondensierter Materie. Abhängig von den Präparationsbedingungen sowie dem Größenverhältnis der Mischungskomponenten lassen sich mit zweikomponentigen Edelgasmischungen unterschiedliche Festkörperstrukturen erzeugen und deren Übergänge studieren.

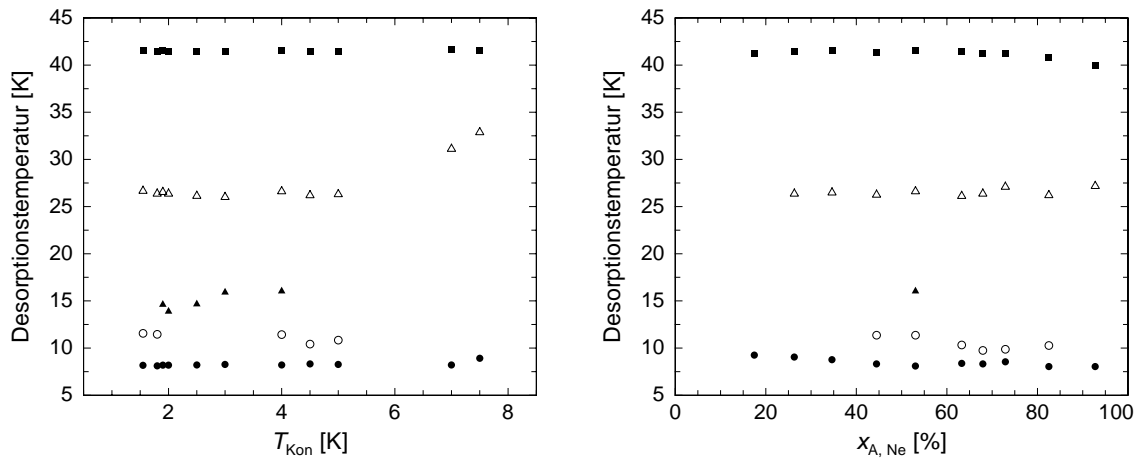




## A. Anhang

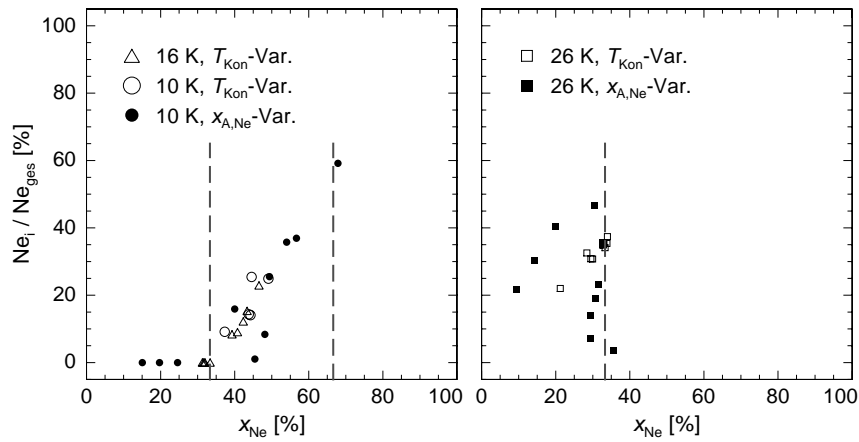
### A.1 Auswertung der Ne/Kr-Gemische

In Abbildung A.1 sind die Desorptionstemperaturen für die in Abschnitt 5.2 vorgestellten Ne/Kr-Mischungen in Abhängigkeit von dem jeweiligen Präparationsparameter (Kondensationstemperatur in der linken Abbildung bzw. Anfangsneonkonzentration in der rechten) aufgetragen.



**Abb. A.1:** Abhängigkeit der Desorptionstemperaturen von der Kondensationstemperatur (links) und von der Neonanfangskonzentration (rechts) von Ne/Kr-Mischungen.

Außerdem zeigt Abbildung A.2 die relativen Neonanteile bei 10 K, 16 K und 26 K in Abhängigkeit von der im Film verbliebenen Neonkonzentration  $x_{\text{Ne}}$  sowohl für die kondensations- als auch für die konzentrationsabhängige Messreihe.



**Abb. A.2:** Relative Neonanteile der 10 K-, 16 K- bzw. 26 K-Stufe in Abhängigkeit von der Neonkonzentration  $x_{\text{Ne}}$  für die in Kapitel 5.2 vorgestellten Messreihen.

## A.2 Auswertung der Ar/Kr- und Kr/Xe-Gemische

Ar/Kr- und Kr/Xe-Filme zeigen kein stufenförmiges Desorptionsverhalten, sondern einen kontinuierlichen Übergang von der Argon- zur Kryptondesorption. Der Auswertung der Filme liegt somit die Annahme zu Grunde, dass in allen untersuchten Gemischen gleiche Anteile der Komponenten vorliegen.

Zur Bestimmung des im Krypton gelösten Argonanteils definiert man sich folgende Hilfsgröße:

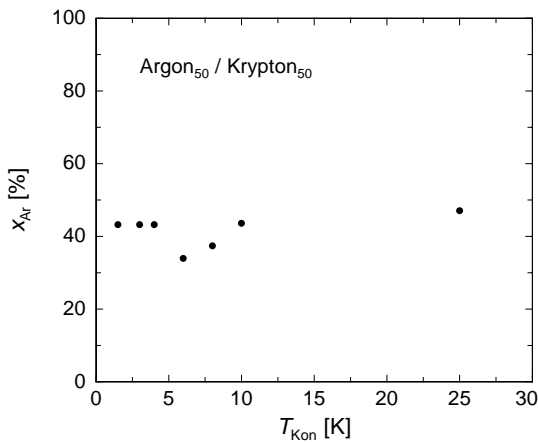
$$x_{\text{Ar}} = \frac{\text{Argonkonzentration für } T = 32 \text{ K}}{\text{Restfilm}} \quad (\text{A.1})$$

$x_{\text{Ar}}$  definiert somit den Argonanteil in Ar/Kr-Gemischen, der sich direkt *nach* der Desorption der Argonatome aus der reinen Phase im Film noch vorhanden ist. Die Temperatur, bei der die Desorption des Argons aus der reinen Phase abgeschlossen ist, wird hierbei auf 32 K festgelegt.

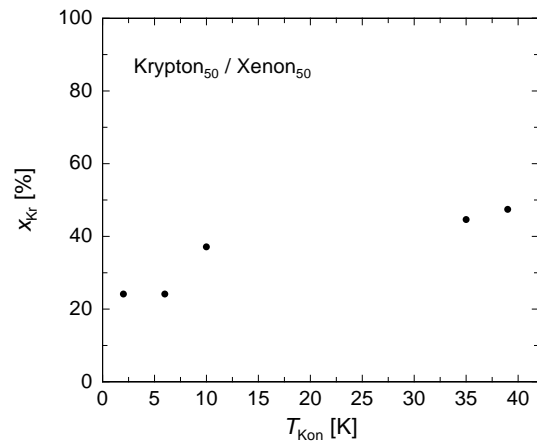
Entsprechend definiert man für das in der Xenonmatrix gelöste Krypton:

$$x_{\text{Kr}} = \frac{\text{Kryptonkonzentration für } T = 43 \text{ K}}{\text{Restfilm}} \quad (\text{A.2})$$

mit einer Grenztemperatur von 43 K. Abbildungen A.3 und A.4 zeigen die Argon- ( $x_{\text{Ar}}$ ) bzw. Kryptonkonzentration ( $x_{\text{Kr}}$ ) direkt *nach* der Desorption der Atome aus den jeweils reinen Phasen, in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur. Die Unterschiede bei niedrigen Kondensationstemperaturen sind deutlich zu erkennen.



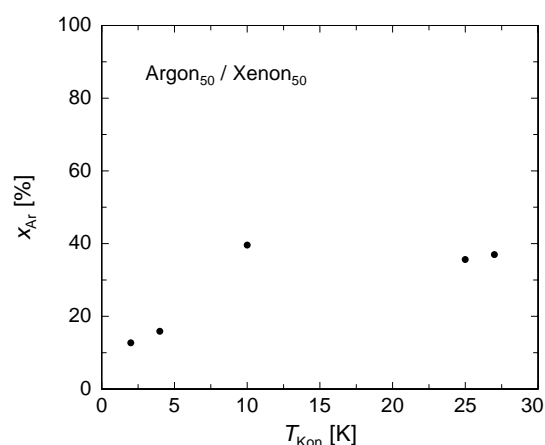
**Abb. A.3:** Argonkonzentration direkt *nach* der Desorption von Argonatomen aus der reinen Phase in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur für die Messreihe an Ar/Kr-Gemischen.



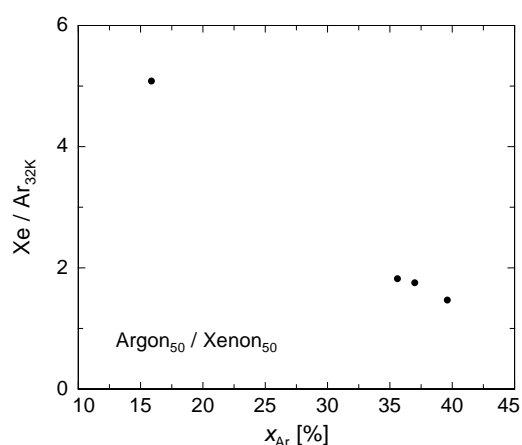
**Abb. A.4:** Kryptonkonzentration direkt *nach* der Desorption von Kryptonatomen aus der reinen Phase in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur für die Messreihe an Kr/Xe-Gemischen.

### A.3 Auswertung der Ar/Xe-Gemische

Die Auswertung der Ar/Xe-Mischungen erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie in den Ar/Kr- bzw. Kr/Xe-Mischungen. Man benutzt die Größe  $x_{\text{Ar}}$  aus Gleichung A.1 zur Bestimmung des Argonanteils oberhalb von 32 K. In Abbildung A.5 ist die im Film enthaltene Argonkonzentration in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur gezeigt. Außerdem ist in Abbildung A.6 das Verhältnis von Xe/Ar<sub>32K</sub> gegen die Argonkonzentration  $x_{\text{Ar}}$  aufgetragen.



**Abb. A.5:** Argonkonzentration im Film nach der Desorption von Argonatomen aus der reinen Phase in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur für die Messreihe an Ar/Xe-Gemischen.



**Abb. A.6:** Verhältnis  $\text{Xe} / \text{Ar}_{T=32\text{K}}$  in Abhängigkeit von der Argonkonzentration, die bei einer Temperatur von 32 K noch im Film vorhanden ist.

### A.4 Gase und Messgeräte

Gas	Reinheit	Hersteller
Wasserstoff	5.0	Messer Griesheim
Deuterium	2.7	Messer Griesheim
Neon	4.8	Messer Griesheim
Argon	5.0	Messer Griesheim
Krypton	4.0	Messer Griesheim
Xenon	4.0	Messer Griesheim

**Tab. A.1:** Auflistung der in den Experimenten verwendeten Edelgase und Wasserstoffisotope. Die Reinheit ist in der üblichen Bezeichnungsweise angegeben (zum Beispiel bedeutet Neon 4.8, dass der Neonanteil mindestens 99,998 % beträgt).

Gerät	Marke und Modell	Spezifikation
Signal Generator	Rhode & Schwarz	100 kHz – 2000 MHz
Synthesizer	Stanford Research DS345	$\Delta f = 1 \mu\text{Hz}$ , $\Delta A = 0,4 \text{ dB}$
Speicheroszilloskop	LeCroy 9362C	
2 Schalter	General Microwave SPST F9220	0,1–4 GHz
Verstärker	Miteq AU-4A-0150	1–500 MHz
Leistungsteiler	Macom T-1000-SMA	10–1000 MHz
Mischer	Pulsar Microwave X2L-08-411	10–1500 MHz
AD/DA-Karte	Conrad Elektronik	14 bit

**Tab. A.2:** Auflistung der elektronischen Komponenten, die am Kannenkryostaten eingesetzt wurden.

Gerät	Marke und Modell
2 Widerstandsmessbrücken	Picowatt AVS-45

**Tab. A.3:** Aufzählung der am Kannenkryostaten verwendeten Thermometriegeräte.

Gerät	Marke und Modell	Spezifikation
Signal Generator	Hewlett Packard 8468A	100 kHz – 1 GHz
Pulsgenerator	Phillips PM5715	1 Hz–50 MHz
Timing Generator	Hewlett Packard 59308A	
BoxCar-Integrator	Stanford Research SR 250	
2 Schalter	General Microwave SPST M864B	0,1–18 GHz
Dämpfungsglied (variabel)	Wavetek P 1106	0–63 dB
Verstärker	Miteq AFS-00100200-15-ULN	0,1–2 GHz
Leistungsteiler	Macom T-1000-SMA	10–1000 MHz
Mischer	Pulsar Microwave X2L-08-411	10–1500 MHz
AD/DA-Karte	Conrad Elektronik	14 bit

**Tab. A.4:** Auflistung der elektronischen Komponenten zur Anregung und Detektion von Oberflächenwellen, die am Verdünnungskryostaten verwendet wurden.

Gerät	Marke und Modell
Widerstandsmessbrücke	Linear Research Inc. LR-700
Multiplexer	Linear Research Inc. LR-720-8
Power Booster	Linear Research Inc. LR-730-50W

**Tab. A.5:** Auflistung der am Oxford-Verdünnungskryostaten zur Temperatúrauslesung und –kontrolle verwendeten Geräte.

## Literaturverzeichnis

- [Aul90] B. A. Auld, *Acoustic fields and waves in solids* **2**, Robert E. Krieger Publ. Comp., Malabar, Florida (1990).
- [Bara86] J. L. Barrat, M. Baus, J. P. Hansen, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1063.
- [Bara87] J. L. Barrat, M. Baus, J. P. Hansen, J. Phys. C **20** (1987) 1413.
- [Bare64] C. S. Barrett, L. Meyer, J. Chem. Phys. **41** (1964) 1078.
- [Bare87] C. S. Barrett, T. B. Massalski, *Structure of metals 3rd revisited edition: Cristallographic methods, principles, and data*, International series on materials science and technology, Pergamon Press, Oxford, New York, etc. (1987)
- [Bart90] P. Bartlett, R. H. Ottewill, P. N. Pusey, J. Chem. Phys. **93** (1990) 1299.
- [Bart92] P. Bartlett, R. H. Ottewill, P. N. Pusey, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3801.
- [Bos66] O. Bostanjoglo, Z. Naturforsch. **21** (1966) 2106.
- [Cla94] J. Classen, Dissertation, Universität Heidelberg (1994).
- [Cla95] J. Classen, K. Eschenröder, G. Weiss, Phys. Rev. B **52** (1995) 11475.
- [Cla98] J. Classen, J. Meier, M. Heitz, S. Hunklinger, Physica B **263** – **264** (1998) 163.
- [Cot93] X. Cottin, P.A. Monson, J. Chem. Phys. **99** (1993) 8914.
- [Cot95] X. Cottin, P.A. Monson, J. Chem. Phys. **102** (1995) 3354.
- [Cot96] X. Cottin, P.A. Monson, J. Chem. Phys. **105** (1996) 10022.
- [Cur65] A. E. Curzon, A. T. Pawlowicz, Proc. Phys. Soc. **85** (1965) 375.
- [Cur69] A. E. Curzon, A. J. Mascali, J. Phys. C **2** (1969) 220.
- [Dos92] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer Tracts in Modern Physics **126**, Springer Verlag, Heidelberg (1992).
- [Eld93a] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel, Nature **365** (1993) 35.

- [Eld93b] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel, *Molecular Physics* **79** (1993) 105.
- [Eld93c] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel, *Nature* **80** (1993) 987.
- [Eld95] M. D. Eldridge, P. A. Madden, P. N. Pusey, P. Bartlett, *Mol. Phys.* **84** (1995) 395.
- [Eng84] B. N. Engel, G. G. Ihas, E. D. Adams, C. Fombarlet, *Rev. Sci. Instrum.* **55** (1984) 1489.
- [Ens00] C. Enss, S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, Springer Verlag, Heidelberg (2000).
- [Far72] G. W. Farnell, E. T. Adler, *Elastic wave propagation in thin layers* in *Physical acoustics – Principles and methods*, Ed.: R. N. Thurston, W. P. Mason, Academic Press, New York (1972).
- [Far78] G. W. Farnell, *Types and properties of surface waves* in *Topics in applied physics*, Ed.: A. A. Oliner, Springer Verlag, Berlin (1978).
- [Fle00] L. Fleischmann, J. Bonn, B. Degen, M. Przyrembel, E. W. Otten, C. Weinheimer, P. Leiderer, *J. Low Temp. Phys.* **119** (2000) 615.
- [Fre84] D. Frenkel, A. J. C. Ladd, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3188.
- [Gre96] D. W. Greig, G. S. Pawley, *Molecular Physics* **89** (1996) 447.
- [Hae81] R. A. Haefer, *Kryo-Vakuumtechnik – Grundlagen und Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin (1981).
- [Hay86] A. D. J. Haymet, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 1769.
- [Hea55] R. Heastie, *Nature* **176** (1955) 747.
- [Hea58] R. Heastie, *Physica* **24** (1958) 182.
- [Hea60] R. Heastie, C. Lefebvre, *Proc. Phys. Soc. London* **76** (1960) 180.
- [Hei98] M. Heitz, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1998).
- [Hei02] M. Heitz, Dissertation, Universität Heidelberg (2002).
- [Hen03] R. H. Henchman, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 400.
- [Hit99] M. R. Hitchcock, C. K. Hall, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 11433.
- [Hoh99] S. Hohmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1999).

- 
- [Hum69] W. Hume-Rothery, R. E. Smallman, C. W. Haworth, *The structure of metals and alloys*, The metals and metallurgy trust, London (1969) 277.
- [Jon03] D. G. Jones, H. M. Fretwell, J. Phys.: Cond. Matter **15** (2003) 4709.
- [Kit84] C. Kittel, H. Krömer, *Physik der Wärme*, R. Oldenbourg Verlag, München (1984) 67.
- [Kof93a] D. A. Kofke, J. Chem. Phys. **98** (1993) 4149.
- [Kof93b] D. A. Kofke, Molec. Phys. **78** (1993) 1331.
- [Kor77] P. Korpiun, E. Lüscher, *Thermal and elastic properties at low pressure*, in *Rare gas solids 2*, Ed.: M. L. Klein, J. A. Venables, Academic Press, London (1977) 729.
- [Kra91] W. G. T. Kranendonk, D. Frenkel, Molec. Phys. **72** (1991) 679.
- [Lai87] B. B. Laird, J. D. McCoy, A. D. J. Haymet, J. Chem. Phys. **87** (1987) 5449.
- [Lan91] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band VII, Elastizitätstheorie*, Harri Deutsch Verlag (1991).
- [Len37] J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London **163** (1937) 37
- [Loi91] M. Loistl, F. Baumann, Z. Phys. B **82** (1991) 199.
- [Lou93] P. Loubeyre, M. Jean-Louis, R. Letoullec, L. Charon-Gerard, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 178.
- [Man71] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland, J. Chem. Phys. **54** (1971) 1523.
- [Mei01] J. Meier, Dissertation, Universität Heidelberg (2001).
- [Mei02] J. Meier, G. Wittich, J. Classen, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 016104.
- [Men91] H. Menges, H. v. Löhneisen, J. Low Temp. Phys. **84** (1991) 237.
- [Mey64] L. Meyer, C. S. Barret, P. Haasen, J. Chem. Phys. **40** (1964) 2744.
- [Mil77] R. F. Milsom, M. Redwood, N. H. C. Reilly, *The interdigital transducer in Surface wave filters — Design, construction and use*, Ed.: H. Matthews, Wiley & Sons, New York London (1977).

- [Mül85] K. Müller, J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985) 2089.
- [Mül87] K. Müller, J. Appl. Phys. **62** (1987) 1796.
- [Mur80] M. J. Murray, J. V. Sanders, Phil. Mag. **42** (1980) 721.
- [Net03] A. Netsch, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2003).
- [Nie76] K. F. Niebel, J. A. Venables, *The crystal structure problem in Rare gas solids* **1**, Ed.: M. L. Klein, J. A. Venables, Academic Press, London (1976) 558.
- [Ng74] C. Y. Ng, Y. T. Lee, J. A. Barker, J. Chem. Phys. **61** (1974) 1996.
- [Nos80] L. H. Nosanow, J. Phys. Colloq. **41** (1980) C7 1.
- [Pan88] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, D. J. Tildesley, Molec. Phys. **63** (1988) 527
- [Pob92] F. Pobell, *Matter and methods at low temperatures*, Springer Verlag, Heidelberg (1992).
- [Pol64] G. Pollack, Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 748.
- [Put95] H. Putz, C. J. Schön, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 1148.
- [Ram79] T. V. Ramakrishnan, M. Yussouff, Phys. Rev. B **19** (1979) 2775.
- [Ray85] Lord Rayleigh, Proc. Math. Soc. London **7** (1885) 4.
- [Ric89] S. W. Rick, A. D. J. Haymet, J. Chem. Phys. **90** (1989) 1188.
- [Ric90] S. W. Rick, A. D. J. Haymet, J. Chem. Phys. **94** (1990) 5212.
- [Ros00] K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, Phys. Rev. B **62** (2000) 5482.
- [San80] J. V. Sanders, Philos. Mag. **42** (1980) 705.
- [Scho01] J. A. Schouten, Int. J. Thermophys., Kluwer Academic/Plenum Publishers **22** (2001) 23.
- [Schn85] M. Schneider, A. Rahman, I. K. Schuller, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 604.
- [Schn86] M. Schneider, A. Rahman, I. K. Schuller, Phys. Rev. B **34** (1986) 1802.
- [Schu78] W. Schulze, H. U. Becker, H. Abe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82** (1978) 138.



- 
- [Sco62] D. G. Scott, *Nature* **194** (1962) 956
- [Sil80] I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 393.
- [Smi87] S. J. Smithline, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 6486.
- [Som96] M. S. Somayazulu, L. W. Finger, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Science* **271** (1996) 1400.
- [Son77] Y. Sonnenblick, E. Alexander, Z. H. Kalman, I. T. Steinberger, *Chem. Phys. Lett.* **52** (1977) 276
- [Swa86] E. T. Swartz, *Rev. Sci. Instrum.* **57** (1986) 2848.
- [Tay87] P. A. Taylor, B. W. Dodson, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 1355.
- [Tri97] E. Trizac, M. D. Eldrige, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **90** (1997) 675.
- [Wag02] J. Wagner, Dissertation, Universität Heidelberg (2002)
- [Wil77] R. C. Williamson, *Reflection Grating Filters in Surface wave filters — Design, construction and use*, Ed.: H. Matthews, Wiley & Sons, New York London (1977).
- [Wit00] G. Wittich, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000)
- [Xu92] H. Xu, M. Baus, *J. Phys.: Condensed Matter* **4** (1992) 663.
- [Yan96] L. D. Yantsevich, A. I. Prokhvatilov, A.S. Barylnik, *Low Temp. Phys.* **22** (1996) 170.
- [Yan98] L. D. Yantsevich, A. I. Prokhvatilov, A.S. Brodyanskii, *J. Low Temp. Phys.* **111** (1998) 429.
- [Zen90] X. C. Zeng, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 4357.
- [Zho97] X. W. Zhou, R. A. Johnson, H. N. G. Wadley, *Acta mater.* **45** (1997) 1513.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen herzlich danken, die an der Durchführung und dem Zustandekommen dieser Arbeit einen wesentlichen Anteil haben.

Herr Prof. Dr. S. Hunklinger gab mir die Möglichkeit nach Abschluss der Diplomarbeit diese Arbeit in seiner Gruppe durchzuführen und faszinierendes experimentelles Neuland zu betreten.

Ein herzliches Dankeschön geht an die ehemaligen Mitglieder der Edelgasgruppe: Jürgen Meier, Markus Heitz, Johannes Classen sowie Astrid Netsch. Alle vier haben großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit und sind dem Fortgang des Projekts stets verbunden geblieben. Insbesondere sei ihnen für ihren unermüdlichen Einsatz bei der kritischen Durchsicht der verschiedenen Manuskriptversionen gedankt.

- Jürgen Meier überzeugte mich vor Beginn der Doktorarbeit von den äußerst spannenden Fragestellungen dieses Themengebiets. Unter seiner fachlichen und freundschaftlichen Betreuung fanden die ersten Messungen statt. Auch nach seiner beruflichen Neuorientierung blieb er dem Projekt mit fortwährender Begeisterung verbunden, was sich in unzähligen motivierenden An- und Nachfragen über den „Stand der Dinge“ widerspiegelt.
- Mit Markus Heitz arbeitete ich die ersten zwei Jahre im Labor zusammen. Unter dem Motto „Teamwork“ wurden etliche Messungen, der Ab- und Aufbau der Kryostate sowie der Umzug durchgeführt. Seine freundschaftliche Art trug wesentlich zum allzeit harmonischen Laborklima bei. Gedankt sei ihm auch für seine Latex- und Genplotvorlagen, ohne die ein zügiges Zusammenschreiben nicht möglich gewesen wäre.
- Johannes Classen ist der eigentliche Begründer des Edelgasprojekts. Auch wenn er bei Beginn der Arbeit schon nicht mehr am Institut weilte, sei ihm nicht zuletzt für seine eingeworbenen DFG-Mittel sowie für die moralische Unterstützung und sein stetes Interesse gedankt.
- Astrid Netsch baute im Rahmen ihrer Diplomarbeit mit viel Fleiß, Ausdauer und Engagement den neuen Kannenkryostaten gemeinsam mit mir auf. Ihre herzliche Natur brachte jede Menge gute Laune in den Labor- und Büroalltag ein. Nicht jeder Doktorand hat das Vorrecht mit seiner Diplomandin „partnerschaftliches Verhalten“ zu üben! Glücklicherweise blieb Astrid nach Fertigstellung ihrer Diplomarbeit dem Labor erhalten. Viel Glück für die eigene Promotion!

Andreas Fleischmann war erster Ansprechpartner in physikalischen Fragestellungen, insbesondere bei der Entwicklung des neuen Aufbaus. Dank gebührt ihm auch für die tolle Zusammenarbeit während der Planung und Durchführung des Umzugs (unvergessen ist der Transport der Kryostate!).

Meinen jetzigen Laborkollegen Xuwei Cao, Astrid Netsch und Andreas Rost danke ich für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre (!?! ) in unserem Labor. Xuwei bereicherte unseren Alltag mit internationalem Flair (Chinamafia!) sowie mit allerlei kulinarischen Überraschungen aus Fernost — legendär bleiben die chinesischen Maultaschen sowie sein „Seafood“. Astrid und Andreas — viel Erfolg bei Eurem Vorhaben die Wärmekapazitäten von Gläsern bei Millikelvins auszuloten!

Große Anerkennung gebührt den Mitgliedern der technischen Servicebereiche des Instituts, die dem Projekt in vielerlei Hinsicht große Unterstützung zu Teil werden ließen — Werkstatt, Heliumverflüssigung, Probenpräparation und Elektronikabteilung. Stellvertretend für viele andere seien Herr Karl-Heinz Willfeld und Herr Peter Frauenfeld genannt. Der Erstgenannte fertigte in unzähligen Arbeitsstunden die Teile des neuen Kryostaten und stellte sich auch nach seiner Pensionierung noch uneigennützig dem Projekt zur Verfügung. Der Letztgenannte stand bei elektronischen Fragestellungen sowie den Problemen des Alltags mit Rat und Tat zur Seite.

Vielen Dank an die gesamte Arbeitsgruppe Hunklinger: Marek Bartkowiak, Maximilian Brandt, Andreas Burck, Xuwei Cao, Talgat Daniyarov, Andreas Fleischmann, Hsin-Yi Hao, Gernot Kasper, Markus Linck, Cheng-Ping Luo, Andreas Reiser, Andreas Rost, Hannes Rotzinger, Swen Rupp, Manfred von Schickfus und Robert Weis, sowie den Ehemaligen: Johannes Classen, Christian Enss, Thorsten Ergler, Markus Heitz, Jan Honolka, Stefan Ludwig, Jürgen Meier, Claus Müller, Peter Nagel, Michael Neumann, Sven Preuss, Jan Schönefeld, Phillip von Bülow, Jens Wagner, Gero Wittich und alle sonstigen, die den Gruppen Classen, Enss, Kasper und von Schickfus angehörten. Die Sommerfeste mit Knalleffekt, die besinnlichen Weihnachtsfeiern und alle sonstigen Feste im Laufe der Jahre zeigten die gute Atmosphäre innerhalb der Gruppe. Unvergessen bleiben auch die Champions-League-Abende im Marstall, die Ausflüge nach Köln und zum Skiwochenende nach Oberstdorf.

Das Zusammenschreiben der Arbeit wäre im Umfeld unserer 3er-WG ohne die Rücksicht- und Anteilnahme meiner Mitbewohner nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt daher Hans Hartwig Kemter und Hannes Rotzinger, insbesondere für die Exkurse in die Welt der Formel 1, über TCP/IP, HBCI, 3DES und sonstige schöne Abkürzungen aus der Welt der Computerei sowie die abendlichen „Aussprachen“. Viel Glück für die bevorstehenden Prüfungen und die Doktorarbeit!

Allen Freunden und Bekannten sei gedankt, die mit Konzertbesuchen, Kaffeetrinken, Partys, Kinobesuchen, Fußballspielen, Skifahren und sonstigen Aktivitäten für das nötige Maß an Abstand zur Doktorarbeit gesorgt haben.

Mein größter Dank gebührt meiner Familie, die mich während des gesamten Studiums und der Jahre der Doktorarbeit begleiteten. Insbesondere die Unterstützung und Anteilnahme meiner Eltern waren die unverzichtbare Grundlage für ein erfolgreiches Gelingen der Promotion.